

**Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Departamento de Física**

**Comportamento Crítico do Modelo *ZGB* para Catálise  
com Diluição de Sítios na Rede**

**Gilberto Luiz Hoenicke**

Tese submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física  
da Universidade Federal de Santa Catarina, no atendimento parcial  
dos requisitos para obtenção do título de  
**DOUTOR EM FÍSICA**

**Orientador: Prof. Dr. Wagner Figueiredo**

Florianópolis, fevereiro de 2002


**COMPORTAMENTO CRÍTICO DO MODELO ZGB PARA CATÁLISE  
COM DILUIÇÃO DE SÍTIOS NA REDE**

Gilberto Luiz Hoenicke

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOUTOR EM FÍSICA**, com especialização em **FÍSICA TEÓRICA**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação.



Prof. Dr. Wagner Figueiredo  
(Orientador - UFSC)



Prof. Dr. Raymundo Baptista  
(Coordenador do Curso)

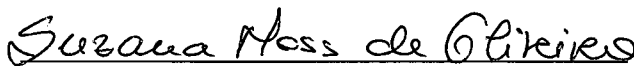
**BANCA EXAMINADORA**



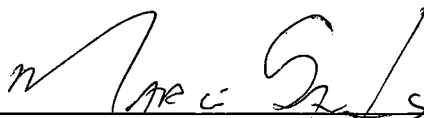
Prof. Dr. Wagner Figueiredo  
(Presidente)




Prof. Dr. Carlos Seiichi Orii Yokoi (USP)




Prof. Dra. Suzana M. Moss de Oliveira (UFF)



Prof. Dr. Márcio Santos (UNIVALI)



Prof. Dr. Paulo César T. D'Ajello (UFSC)



Prof. Dra. Bartira C. S. Grandi (UFSC)

a Nilzete e nosso filho Lucas.

## Agradecimentos

A Deus, Senhor de toda a ciência e do universo.

A CAPES pelo apoio à pesquisa.

Ao meu orientador Wagner Figueiredo, assim como aos colegas da física, especialmente Maurício, Édio, Vanessa, pelo auxílio no levantamento dos dados.

Ao professor Ronald Dickman pela valorosa colaboração, aos demais professores e funcionários do Departamento de Física da UFSC pelo suporte institucional necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Chico e Márcio pela ajuda nos primeiros passos da pesquisa.

A Airton Hoenicke, Esmeralda Hoenicke e Maria do Carmo Farias por todo apoio, à Nil, presente em todos os momentos.

A todos os amigos que contribuíram para a elaboração deste trabalho.

# Sumário

Agradecimentos . . . . .	ii
Lista de Tabelas . . . . .	iv
Lista de Figuras . . . . .	v
<b>Resumo</b>	<b>x</b>
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Transições de fases e fenômenos críticos . . . . .	2
1.2 Modelos de partículas interagentes . . . . .	4
<b>2 O Modelo de Ziff, Gulari e Barshad (ZGB) com Sítios Inertes Descrito por uma Teoria de Campo Médio</b>	<b>12</b>
2.1 Introdução . . . . .	12
2.2 Aproximação de sítios independentes . . . . .	13
2.3 Aproximação de pares . . . . .	25
<b>3 O Método de Simulação de Monte Carlo Aplicado ao Modelo ZGB com Sítios Inertes</b>	<b>37</b>
3.1 Introdução . . . . .	37
3.2 Método de simulação . . . . .	37
3.2.1 Diagrama de fases . . . . .	39
3.2.2 Transição de fases de primeira ordem . . . . .	42

---

<b>4</b>	<b>Comportamento Crítico do Modelo ZGB com Diluição</b>	<b>46</b>
4.1	Introdução . . . . .	46
4.2	Ponto crítico . . . . .	47
4.2.1	Comportamento no estado estacionário . . . . .	48
4.2.2	Efeitos de escala de tamanho finito . . . . .	49
4.3	Momentos do parâmetro de ordem . . . . .	50
4.4	Simulações e resultados . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Dinâmica Crítica do Modelo ZGB com Sítios Inertes</b>	<b>67</b>
5.1	Introdução . . . . .	67
5.2	Comportamento crítico dinâmico . . . . .	67
5.3	Teoria de escala . . . . .	69
5.4	Os expoentes críticos dinâmicos $\eta$ , $\delta$ e $z$ para o modelo ZGB com sítios inertes	72
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>81</b>
	<b>Apêndice</b>	<b>86</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>90</b>

# Lista de Tabelas

2.1	Valores encontrados para o ponto da transição de primeira ordem ( $y_2$ ) e do ponto <i>spinodal</i> ( $y_s$ ) para algumas concentrações de sítios inertes. Na quarta e quinta colunas apresentamos as densidades de sítios vazios e de CO no ponto <i>spinodal</i> . . .	18
2.2	Representação dos pares permitidos e proibidos do modelo ZGB com sítios inertes. O símbolo $\times$ representa pares proibidos e espaços em branco são repetições de configurações já existentes. . . . .	25
2.3	Representação das transições entre pares permitidos existentes na rede, e são indicadas por um $\times$ aquelas que são proibidas. Os espaços em branco designam as transições de pares que não mudam. . . . .	26
2.4	Localização das transições contínua em $y_1$ , e de primeira ordem em $y_2$ ; $y_s$ é o ponto <i>spinodal</i> para as concentrações indicadas de sítios inertes. . . . .	31
4.1	Ponto crítico ( $y_c$ ) e razão entre expoentes críticos $\left(\frac{\beta}{\nu_{\perp}}\right)$ em função da diluição de sítios. . . . .	54
4.2	Tabela com os resultados das razões de momentos e resultados obtidos para o processo de contato [57] e processo de contato de pares [58] quando $L \rightarrow \infty$ . . . . .	59
4.3	Tabela com os pontos críticos, as razões $\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$ e os expoentes $\beta$ e $\nu_{\perp}$ separadamente, em função da concentração de sítios inertes. . . . .	60
5.1	Pontos críticos no intervalo de diluição 0 – 20% e os respectivos expoentes críticos dinâmicos $\eta$ , $\delta$ e $z$ . . . . .	77

# Lista de Figuras

1.1	Diagrama obtido através de simulações de Monte Carlo mostrando os pontos de transição de fases contínua $y_1$ e de primeira ordem $y_2$ . A figura mostra também as concentrações de $CO$ , $O$ e a taxa de produção de $CO_2$ . . . . .	8
2.1	Coberturas de $CO$ (linha cheia), $O$ (linha tracejada), e sítios vazios (linha pontilhada), em função da taxa de deposição de $CO$ . As concentrações de sítios inertes são $n_d = 0.0$ (a), $0.1$ (b) e $0.2$ (c). Coberturas obtidas através da aproximação de sítios. . . . .	17
2.2	Curvas de estabilidade na aproximação de sítios para diferentes concentrações de sítios inertes. Os ramos superior ( $n_{CO}^>$ ) e inferior ( $n_{CO}^<$ ) dão as concentrações de $CO$ , respectivamente, nos estados instável e estável. Os círculos abertos indicam a posição do ponto <i>spinodal</i> . Das curvas mais externas para as mais internas a concentração de sítios inertes é $0.0$ , $0.1$ , $0.2$ , $0.3$ , $0.4$ , $0.5$ e $0.6$ . . . . .	19
2.3	Gráficos da concentração de $CO$ ( $n_{CO}$ ) para localizar os pontos <i>spinodal</i> e da transição para os valores escolhidos de $n_d = 0.0$ (a), $0.1$ (b) e $0.2$ (c). Ponto <i>spinodal</i> (linha tracejada), transição de primeira ordem (linha cheia). . . . .	21
2.4	Comportamento das linhas <i>spinodal</i> (tracejada) e transição de primeira ordem (cheia) em função da concentração de sítios inertes na aproximação de sítios. . . . .	22
2.5	Concentração de sítios vazios na linha <i>spinodal</i> (linha tracejada) e na linha de transição de primeira ordem (linha cheia) em função da concentração de sítios inertes. . . . .	23
2.6	Densidade de sítios vazios em função de $y_{CO}$ e $n_d$ . A concentração de sítios inertes está no intervalo de $0.0$ a $0.7$ . . . . .	24



- 2.7 Coberturas de **CO** (linha cheia), **O** (linha tracejada), e sítios vazios (linha pontilhada), em função da taxa de deposição de **CO**. As concentrações de sítios inertes são  $n_d = 0.0$  (a),  $0.1$  (b) e  $0.2$  (c). Coberturas obtidas através da solução das equações de movimento na aproximação de pares. . . . . 30
- 2.8 Gráficos da concentração de **CO** ( $P_{CO}$ ) onde destacamos os pontos *spinodal* e da transição de primeira ordem para os valores escolhidos  $P_d = 0.0$  (a),  $0.1$  (b) e  $0.2$  (c). Ponto *spinodal* (linha cheia vertical), transição de primeira ordem (linha tracejada vertical). . . . . 32
- 2.9 Concentração de sítios vazios no ponto *spinodal* (linha tracejada) e na transição de primeira ordem (linha cheia) em função da concentração de sítios inertes na aproximação de pares. . . . . 33
- 2.10 Concentração de **O** ( $P_o$ ) destacando os pontos da *spinodal* e da transição de primeira ordem para os valores escolhidos de  $P_d = 0.0$  (a),  $0.1$  (b) e  $0.2$  (c). Ponto *spinodal* (linha cheia vertical), transição de primeira ordem (linha tracejada vertical). 34
- 2.11 Diagrama de fases do modelo *ZGB* com sítios inertes.  $P_d$  representa a concentração de sítios inertes,  $y_{CO}$  a probabilidade de uma molécula de **CO** chegar à superfície. Temos uma fase ativa, e fases envenenadas por **O** e **CO**. A linha tracejada representa os pontos da *spinodal*, e a linha cheia os pontos da transição de primeira ordem. A linha pontilhada dá os pontos da transição contínua. Diagrama de fases obtido na aproximação de pares. . . . . 35
- 2.12 Representação da densidade de sítios vazios. A concentração de sítios inertes está no intervalo de  $0.0$  até  $0.7$ . Resultados obtidos na aproximação de pares. . . . . 36
- 3.1 Diagrama típico para as coberturas na simulação do modelo *ZGB* com sítios inertes. Temos uma região ativa, uma envenenada por **O** e outra envenenada por **CO**. As espécies estão representadas através da legenda de acordo com a figura. . . . . 40
- 3.2 Coberturas das espécies para diferentes valores da concentração de sítios inertes. Observamos a presença de regiões ativa ( $P_v \neq 0$ ) e envenenadas por **O** e **CO**. As concentrações estão indicadas na legenda das figuras. . . . . 41

3.3	Diagrama de fases no plano $y_{CO} \times P_d$ , obtido através de simulações de Monte Carlo. Observamos uma fase ativa e duas fases envenenadas. . . . .	43
3.4	Curvas de histerese obtidas para a concentração de CO para alguns valores da concentração de sítios inertes. $P_d = 0.060$ (a); $0.070$ (b); $0.075$ (c); e $0.080$ (d). . .	44
4.1	Gráfico utilizado para localizar o ponto crítico nas concentrações de sítios diluídos 3% (a) e 5% (b). . . . .	55
4.2	Gráfico utilizado para localizar o ponto crítico nas concentrações de sítios diluídos 10% (a) e 15% (b). . . . .	56
4.3	(a) Ponto crítico da transição contínua em função da concentração de sítios inertes (x) na aproximação de pares (linha cheia) e simulação (círculo); (b) Comparação entre a aproximação de pares e simulação através da razão $\frac{y_c(x)}{y_c(0)}$ ; (c) Razão $\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$ obtida a partir das simulações. . . . .	58
4.4	Razões (a) $R_1$ , (b) $R_2$ e (c) $R_3$ , em função de $y_{CO}$ para uma concentração de 10% de sítios inertes. . . . .	61
4.5	Razões (a) $R_4$ , (b) $R_5$ e (c) $R_6$ , em função de $y_{CO}$ para uma concentração de 10% de sítios inertes. . . . .	62
4.6	A figura (a) mostra o comportamento próximo do ponto crítico da razão $R_5$ e em (b) as razões $R_i$ ( $i=1$ a 6) calculadas no ponto crítico para uma diluição de 5%. .	63
4.7	A figura (a) mostra o comportamento próximo do ponto crítico da razão $R_5$ e em (b) as razões $R_i$ ( $i=1$ a 6) calculadas no ponto crítico para uma diluição de 15%. .	64
4.8	Colapso dos dados nas concentrações de sítios inertes: (a) 0%, (b) 1% e (c) 20%. Os tamanhos das redes utilizadas estão indicados nas legendas das figuras. . . . .	66
5.1	Gráficos $\ln - \ln$ (a) da densidade de sítios vazios, (b) da probabilidade de sobrevivência, e (c) do espalhamento quadrático médio, em função de $t$ , para uma concentração de 15% de sítios diluídos. . . . .	74
5.2	Gráficos mostrando os expoentes críticos: (a) $\eta$ , (b) $\delta$ e (c) $z$ obtidos através do cálculo da inclinação local para uma diluição de 15%. . . . .	75

- 
- 5.3 Gráficos  $\ln - \ln$  (a) da densidade de sítios vazios, (b) da probabilidade de sobrevivência, e (c) do espalhamento quadrático médio, em função de  $t$ , para uma concentração de 1% de sítios diluídos. . . . . 78
- 5.4 Gráficos mostrando os expoentes críticos: (a)  $\eta$ , (b)  $\delta$  e (c)  $z$  obtidos através do cálculo da inclinação local para uma diluição de 1%. . . . . 79

# Resumo

Neste trabalho determinamos o diagrama de fases e as propriedades críticas do modelo de Ziff, Gulari e Barshad (*ZGB*) com sítios inertes na rede. Esse modelo foi concebido para descrever o processo de oxidação catalítica do monóxido de carbono. Investigamos esse modelo nas aproximações de um sítio e de pares, bem como através de simulações de Monte Carlo. A partir dos valores obtidos para a cobertura dos elementos na rede em função da pressão parcial dos gases  $\text{CO}$  e  $\text{O}_2$ , determinamos o diagrama de fases em função da concentração de sítios inertes distribuídos aleatoriamente na rede. Mostramos que na aproximação de pares e nas simulações o sistema exibe uma fase ativa e duas outras absorventes. Na aproximação de sítios temos uma fase ativa e apenas uma fase absorvente é observada. A transição entre a fase ativa e a envenenada predominantemente por  $\text{CO}$  é de primeira ordem nas aproximações de sítios e de pares. Por outro lado, através da análise das curvas de histerese, obtidas nas simulações, mostramos que existe uma concentração crítica acima da qual essa transição se torna contínua. A transição entre a fase ativa e aquela envenenada predominantemente por  $\text{O}$  é contínua. Através de simulações de Monte Carlo, das funções de escala de tamanho finito, e das razões entre os momentos do parâmetro de ordem nas vizinhanças do ponto crítico da transição contínua, determinamos os expoentes críticos estáticos para o modelo em função da concentração de sítios inertes. Mostramos que os valores obtidos se afastam daqueles previstos pelo modelo da percolação dirigida à medida que cresce a concentração de sítios inertes. Calculamos também na transição contínua os correspondentes expoentes críticos dinâmicos do modelo. Eles também se desviam daqueles previstos pelo modelo da percolação dirigida à medida que a concentração de sítios inertes aumenta.

# Abstract

In this work we determined the phase diagram and the critical properties of the Ziff, Gulari and Barshad model (*ZGB*) with inert sites in the lattice. This model was conceived to describe the process of catalytic oxidation of the carbon monoxide. The model was investigated in the site and pair approximations, as well as through Monte Carlo simulations. Recording the coverages of the elements in the lattice as a function of the partial pressures of the  $\text{CO}$  and  $\text{O}_2$  gases, we found the phase diagram as a function of the concentration of the inert sites randomly distributed in the lattice. We have shown that in the pair approximation and in simulations, the system exhibits an active phase and two others, which are absorbing. In the site approximation we have an active phase and only a single absorbing phase is observed. The transition between the active phase and that predominantly poisoned by  $\text{CO}$  is of first order in both site and pair approximations. On the other hand, through the analysis of the hysteresis curves obtained in simulations, we have shown that a critical concentration exists above which the transition becomes continuous. The transition between the active phase and that predominantly poisoned by  $\text{O}$  is continuous. Through Monte Carlo simulations, finite size scaling relations and the ratio between moments of the order parameter in the neighborhood of the continuous transition, we found the static critical exponents of the model as a function of the concentration of the inert sites. We have shown that the values we found deviate from those foreseen by the directed percolation model as we increase the concentration of the inert sites. We also calculated, at the continuous transition, the corresponding dynamical critical exponents of the model. They also deviate from those foreseen by the directed percolation model as the concentration of the inert sites is increased.

# Capítulo 1

## Introdução

A dinâmica estocástica está intimamente relacionada aos fenômenos naturais tanto no nível microscópico quanto no macroscópico. Os fenômenos naturais estão sujeitos a flutuações do acaso. Essas flutuações, objeto de estudo da física estatística de equilíbrio e de não equilíbrio, são características da natureza.

A física estatística de equilíbrio está bem fundamentada como pode ser verificado na literatura e descreve satisfatoriamente as propriedades termodinâmicas dos sistemas em equilíbrio. Nos sistemas em equilíbrio, transições de fases e fenômenos críticos já originaram diversos estudos nos quais se obtiveram descrições teóricas compatíveis com a realidade experimental.

A mecânica estatística de não equilíbrio estuda os processos irreversíveis e atualmente encontra-se em fase de desenvolvimento teórico. Analisando-se na literatura os trabalhos referentes a tais sistemas de não equilíbrio, observamos claramente que não existe ainda uma teoria geral específica. De maneira que o que se conhece a respeito das dinâmicas estocásticas está reunido em um conjunto de estudos acerca dos chamados sistemas de partículas interagentes, os quais podem ser, de um modo geral, de equilíbrio ou de não equilíbrio. O comportamento dos sistemas de partículas interagentes é descrito através de estudos analíticos e computacionais em aplicações em várias áreas da ciência como a física, a química, a biologia e muitas outras. Uma das técnicas mais utilizadas neste tipo de estudo é a das simulações numéricas. Embora alguns destes modelos possam facilmente ser formulados, a solução destes problemas não é tão simples. A obtenção de uma solução analítica nem sempre é possível, e somente em alguns casos muito simples conseguimos a solução que

descreve tal sistema. Já os casos mais complexos, de um modo geral, são problemas em aberto permitindo apenas soluções analíticas aproximadas ou numéricas.

Devido às suas aplicações a uma grande variedade de sistemas complexos, transições de fases em sistemas de não equilíbrio têm se tornado um assunto de crescente interesse [1, 2]. Dentre estes sistemas, podemos citar alguns: o processo de contato, o crescimento de domínios, a catálise de superfície, a separação de fases e os fenômenos de transporte. Embora não exista uma teoria geral que descreva os sistemas e modelos de não equilíbrio, algum progresso tem sido obtido nos últimos anos no que se refere ao entendimento dos estados estacionários destes sistemas utilizando-se métodos analíticos e simulações. Algumas questões de rigor matemático referentes à transição de fases nestes sistemas complexos de partículas interagentes podem ser apreciadas nas abordagens de Liggett [3] e Konno [4].

## 1.1 Transições de fases e fenômenos críticos

Os fenômenos críticos ocorrem nas vizinhanças de uma transição de fases contínua ou de segunda ordem, onde um comprimento característico do sistema, isto é, o seu comprimento de correlação, diverge. Os pontos críticos nos sistemas de não equilíbrio têm características em comum com aqueles dos fenômenos críticos de equilíbrio: correlações de longo alcance, um parâmetro de ordem bem definido e singularidades caracterizadas por expoentes críticos. Os expoentes críticos associados a uma determinada transição de fases caracterizam o comportamento singular de certas propriedades físicas como a magnetização, a susceptibilidade, o calor específico, e outras. Tais expoentes críticos são em geral agrupados em classes chamadas universais, que dependem somente de características muito gerais do sistema, como a sua dimensionalidade, alcance das interações e as simetrias do parâmetro de ordem. Assim, uma transição de fases está associada a uma mudança de simetria, que por sua vez se relaciona a um parâmetro de ordem. O parâmetro de ordem deve ser escolhido da maneira mais conveniente para cada sistema em estudo. Para exemplificar tal simetria usamos o exemplo bem conhecido de um sistema magnético, onde o parâmetro de ordem é a magnetização, que é uma grandeza extensiva, nula na fase simétrica (fase desordenada) e não nula na fase não simétrica (fase ordenada). No ponto crítico observa-se que as transições

de fase cinéticas apresentam comportamento universal que é descrito por um conjunto de expoentes críticos. A universalidade nesse caso é analisada através de um formalismo idêntico àquele utilizado no estudo de fenômenos críticos de equilíbrio. Nesta abordagem, levamos em consideração os aspectos que determinam a dinâmica do sistema.

A transição de fases caracteriza-se por uma divergência no comprimento de correlação. Desta forma, a maneira mais conveniente para se estudar o comportamento crítico de um sistema termodinâmico está baseada na teoria de escala, e seus fundamentos se encontram nos trabalhos de Widom, Kadanoff e Wilson [5, 6, 7]. O comportamento do sistema próximo do ponto crítico é determinado por sua dinâmica crítica. Neste, a divergência do comprimento de correlação na transição de fases contínua leva a efeitos críticos nas propriedades dinâmicas do sistema modelo em consideração. Conforme Halperin e colaboradores [8, 9, 10], a teoria de escala dinâmica relaciona o decaimento no ponto crítico com as grandes flutuações do parâmetro de ordem. A generalização da hipótese de escala estática para fenômenos dependentes do tempo foi abordada paralelamente à teoria do grupo de renormalização ( $RG$ ) por Wilson e Kogut [11]. Esta generalização consiste em admitir que próximo à transição de fases existe somente uma escala de tempo relevante,  $\tau_c$ , que depende de  $(T - T_c)$ , isto é, de quanto se está próximo do ponto crítico, através de sua dependência em algum tamanho característico do sistema. Como o comprimento de correlação,  $\xi(T - T_c)$ , é um comprimento típico, esse fato pode ser escrito como  $\tau_c \sim \xi^z$ . Assim, a fundamentação teórica da hipótese de escala dinâmica vem do estudo de fenômenos críticos utilizando-se a teoria do grupo de renormalização ( $RG$ ). Halperin, Hohenberg e Ma [9] postularam que o tempo característico do sistema dinâmico satisfaz à lei de escala  $\tau_c = \xi^z f(k\xi)$ , para  $k\xi \ll 1$ , onde  $k$  é o módulo do vetor de onda.

Alguns aspectos gerais comparativos entre fenômenos crítico de equilíbrio e de não equilíbrio são os seguintes: Nas transições de fases em modelos estudados dentro da mecânica estatística de equilíbrio, o comportamento crítico é classificado de acordo com as simetrias do hamiltoniano que está associado ao modelo, bem como quanto à dimensionalidade espacial. Nesse caso a teoria de escala do grupo de renormalização é a base teórica para se estabelecer classes de universalidade. Os fenômenos críticos associados a estados



estacionários de não equilíbrio não podem ser entendidos dentro dessa mesma teoria, pois esses estados estacionários não são descritos em geral por modelos que têm uma hamiltoniana conhecida. Também, idéias gerais como o princípio do balanço detalhado não podem ser aplicados a estes sistemas. Desta maneira, a distribuição de probabilidades para os estados estacionários não pode ser descrita pelo ensemble de Gibbs.

Contudo, a teoria do grupo de renormalização pode, em alguns casos, ser modificada de maneira que não se necessite de uma função hamiltoniana e desta forma se proceda a análise de alguns modelos de rede irreversíveis. Para determinadas categorias de modelos de rede definidos por dinâmicas irreversíveis foram propostas conjecturas relativas às classes de universalidade. Tais conjecturas têm sido verificadas através de cálculos numéricos em uma ampla variedade desses modelos. Aqui apresentamos duas dessas importantes conjecturas: (a) A conjectura *up-down* [12] que afirma que transições de fases contínuas entre estados estacionários para modelos de rede estocásticos com regras que incorporem a simetria *up-down*, reversíveis ou irreversíveis, pertencem à classe de universalidade correspondente ao modelo de Ising de equilíbrio. (b) A conjectura da percolação dirigida [13, 14] que afirma que se um modelo com uma única componente exibe uma transição de fase contínua para um único estado absorvente, então o comportamento crítico do modelo pertence à classe de universalidade da percolação dirigida. Entende-se por estado absorvente aquele que, uma vez atingido pelo sistema modelo, não pode mais ser deixado por ele.

Essas conjecturas têm sido utilizadas em vários modelos de rede para se determinar a classe de universalidade a que pertencem. Porém, o modelo que estudaremos, a oxidação do monóxido de carbono (CO) sobre uma superfície catalítica, apresenta propriedades críticas relacionadas com a conjectura da percolação dirigida.

## 1.2 Modelos de partículas interagentes

Nesta seção apresentamos alguns modelos de partículas interagentes que têm uma transição de um estado ativo para um único estado absorvente. Esses modelos correspondem a um processo Markoviano na rede.

Um modelo de grande importância em nosso estudo é o da percolação dirigida,

o qual define uma classe de universalidade. Para este modelo foram obtidos os expoentes críticos dinâmicos  $\eta$ ,  $\delta$  e  $z$  que servem para definir a classe de universalidade chamada de percolação dirigida (*DP*) [14, 15]. Podemos ilustrar a percolação dirigida da seguinte maneira: Seja um modelo discreto no qual todos os sítios da rede são atualizados simultaneamente por alguma regra de evolução dinâmica. Então, um sistema em  $d$  dimensões, cujos sítios são designados por  $x$ , pode ser representado por uma rede em  $(d+1)$  dimensões  $(x, t)$  cujas camadas representam a configuração nos instantes  $t = 0, 1, 2, \dots$ . Assim, se o sítio  $x$  está ocupado na camada  $t$ , então ele, ou algum de seus vizinhos, precisa estar ocupado na camada  $t-1$ . Ou seja, não permitimos a ocupação espontânea de sítios. A regra de que o sítio  $(x, t)$  está ocupado se e somente se ele está conectado a um sítio ocupado na camada  $t-1$  com uma probabilidade  $P$  define a percolação dirigida como sendo um autômato celular probabilístico. Também podemos ver a percolação dirigida como uma representação estática, como por exemplo no caso da percolação da água através de um meio poroso no qual alguns caminhos são proibidos para o escoamento do líquido.

Desta forma, somente ligações orientadas na direção de  $t$  crescente são permitidas com probabilidade  $P$ . O problema então corresponde a um processo de Markov, sendo que a probabilidade  $P(\{x_i\}, t)$  de que um dado conjunto de sítios  $(\{x_i\}, t)$  esteja conectado a um dado conjunto de sítios no instante inicial depende de maneira direta da probabilidade  $P(\{x_i\}, t-1)$ . Este modelo foi estudado por Grassberger [14] e por Cardy e Sugar [15] que determinaram os expoentes críticos dinâmicos e a classe de universalidade *DP* em  $d+1$  dimensões, com  $d = 2$ . Os expoentes críticos dinâmicos determinados por Grassberger em  $d = 2$ , utilizando o procedimento das simulações de Monte Carlo, são:  $\eta = 0.214 \pm 0.008$ ,  $\delta = 0.460 \pm 0.006$  e  $z = 1.134 \pm 0.004$ .

Para o caso estacionário, também foram determinados os expoentes críticos. Neste caso, os expoentes críticos associados ao parâmetro de ordem ( $\beta$ ) e ao comprimento de correlação ( $\nu_\perp$ ) foram calculados. Por exemplo, em  $d = 2$  os valores determinados por Voigt e Ziff [16] são  $\beta = 0.584 \pm 0.004$  e  $\nu_\perp = 0.734 \pm 0.004$ .

Um modelo bastante simples que está na mesma classe de universalidade da *DP* é o chamado processo de contato (*CP*). Neste modelo cada sítio de uma rede em  $d$  dimensões

pode estar ocupado ou vazio. Sítios ocupados podem desaparecer com uma taxa unitária, ou podem criar descendentes, vizinhos mais próximos, com uma taxa  $\frac{\lambda}{z}$ , onde  $z$  é o número de coordenação da rede. Esse modelo tem como estado absorvente o vácuo (toda a rede torna-se vazia). Acima de um dado valor crítico de  $\lambda$  o sistema encontra-se num estado estacionário ativo, onde a densidade de sítios ocupados é diferente de zero.

Esse modelo tem sido investigado por diversas técnicas a fim de se determinar as suas propriedades críticas. Os melhores valores encontrados para os expoentes críticos desse modelo em  $d$  dimensões estão resumidos na tabela (6.1) de Marro e Dickman [1]. Em particular, para  $d = 2$ ,  $\beta = 0.583 \pm 0.004$  e  $\nu_{\perp} = 0.733 \pm 0.004$ , que estão em excelente concordância com aqueles previstos pela *DP*.

Os modelos da percolação dirigida e do processo de contato são modelos com uma única espécie de partícula e têm uma única transição de fase irreversível para um estado absorvente. Em 1986, Ziff, Gulari e Barshad (*ZGB*) [17] propuseram um modelo de rede com duas partículas para explicar a oxidação do monóxido de carbono. O modelo *ZGB* como proposto originalmente por seus autores é um modelo de rede irreversível com uma reação de superfície baseada no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, onde os reagentes devem ser adsorvidos antes de reagirem.

Os passos que descrevem o modelo *ZGB* (um processo Markoviano na rede) são os seguintes: moléculas de  $\text{CO}$  e  $\text{O}_2$  em uma mistura gasosa podem ser adsorvidas sobre os sítios de uma rede regular de sítios idênticos. Essas moléculas chegam à superfície de acordo com as suas pressões parciais na mistura gasosa, isto é, a probabilidade de uma molécula de  $\text{CO}$  chegar numa tentativa de adsorção é  $y_{\text{CO}}$ , enquanto que é  $(1 - y_{\text{CO}})$  para uma molécula de  $\text{O}_2$ . A molécula de  $\text{CO}$  requer somente um único sítio vazio para ser adsorvida, enquanto que a molécula de  $\text{O}_2$  é adsorvida se ela encontra um par de sítios vazios adjacentes. Ocorrendo a adsorção, a molécula de  $\text{O}_2$  se dissocia e os dois átomos livres podem reagir independentemente. Se, depois de um passo de adsorção, um par  $\text{CO} - \text{O}$  aparece em sítios vizinhos mais próximos na rede, eles reagem imediatamente, formando uma molécula de  $\text{CO}_2$  que abandona o sistema, deixando dois novos sítios vazios na rede. Portanto, neste limite controlado pela taxa de adsorção, somente um único parâmetro ( $y_{\text{CO}}$ ) é necessário

para descrever a dinâmica do modelo. Este modelo apresenta duas transições de fases para estados absorventes. Porém, fazendo uma analogia com modelos de uma única partícula, os estados absorventes por  $O$  e  $CO$  são únicos e bem definidos no valor do parâmetro  $y_{CO}$ .

O modelo da maneira como foi proposto por Ziff e colaboradores, isto é, os sítios de adsorção e reação definidos sobre uma rede quadrada regular e a evolução dinâmica seguindo os passos mencionados acima, pode em algum momento deixar a rede completamente ocupada somente por moléculas de  $CO$  ou somente por átomos de  $O$ . Nesses dois estados inativos não ocorrem mais reações e o sistema permanecerá nessa configuração indefinidamente. Essas são as duas configurações estacionárias triviais, a primeira chamada de estado absorvente por monóxido de carbono e a segunda de estado absorvente por oxigênio. Nesse modelo aparece também um estado estacionário não trivial, chamado de estado ativo, em que as reações ocorrem continuamente. Os resultados obtidos através de simulações de Monte Carlo e de aproximações de campo médio mostram que o modelo apresenta duas transições de fases, que ocorrem quando variamos o parâmetro de controle  $y_{CO}$ .

A transição de fases entre o estado absorvente por oxigênio e o estado ativo é contínua, e pertence à classe de universalidade da percolação dirigida. A transição do estado ativo para o estado absorvente por monóxido de carbono é de primeira ordem. Na figura (1.1) mostramos os resultados de simulações de Monte Carlo, onde vemos representados os pontos onde ocorrem essas transições de fases e as respectivas concentrações de  $CO$  e  $O$  em função de  $y_{CO}$ . No ponto indicado por  $y_1$ , a transição é contínua de um estado estacionário ativo para um estado absorvente por oxigênio, e no ponto indicado por  $y_2$  a transição é de primeira ordem de um estado ativo para um estado absorvente por  $CO$ .

O modelo  $ZGB$  é uma tentativa para descrever o que ocorre experimentalmente na reação de oxidação do monóxido de carbono sobre uma superfície catalítica. Nos experimentos, ocorrem transições entre estados de alta e baixa concentração de  $CO$ . Em baixas temperaturas observa-se uma descontinuidade na taxa de produção de  $CO_2$  à medida que a pressão parcial do monóxido de carbono aumenta. A descontinuidade na taxa de produção de  $CO_2$  diminui quando a temperatura cresce e passa a não ocorrer mais em altas temperaturas [18].

Para tentar reproduzir este processo através de um modelo de rede Tomé e Dickman [19] modificaram o modelo *ZGB* incluindo a dessorção espontânea de **CO** numa taxa  $k$ . Para descrever a dinâmica do modelo utilizaram estudos de campo médio e simulações de Monte Carlo. Determinaram que existe uma taxa de dessorção crítica ( $k_c$ ) acima da qual a transição muda de primeira ordem para contínua. Uma análise mais detalhada do modelo os levou à conclusão de que o seu comportamento crítico para  $k = k_c$  está representado pela mesma classe de universalidade do modelo de Ising em duas dimensões.

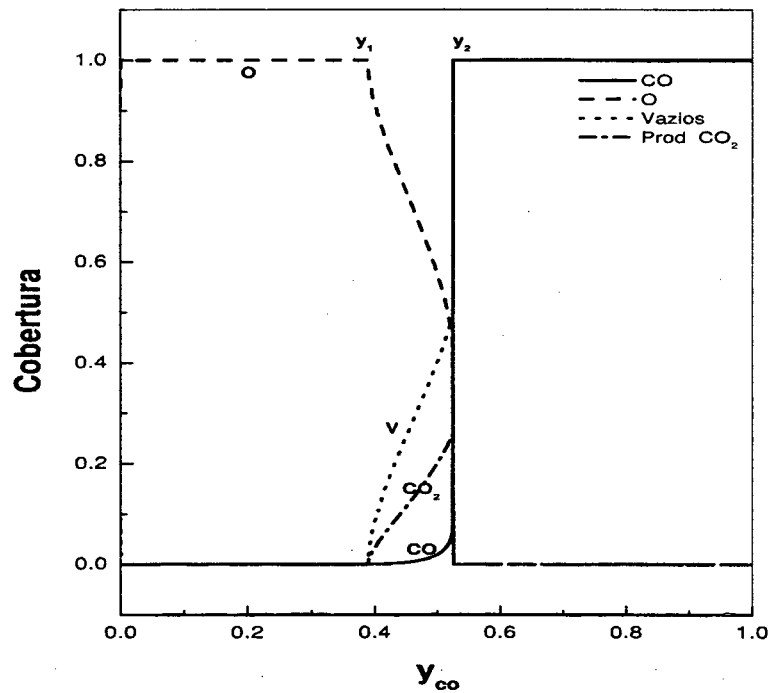


Figura 1.1: Diagrama obtido através de simulações de Monte Carlo mostrando os pontos de transição de fases contínuas  $y_1$  e de primeira ordem  $y_2$ . A figura mostra também as concentrações de **CO**, **O** e a taxa de produção de **CO<sub>2</sub>**.

O modelo *ZGB*, devido a sua simplicidade e eficiência para descrever a evolução dinâmica da oxidação do **CO**, tem sido modificado com grande sucesso nos últimos anos. Variantes do modelo que incorporam outros mecanismos possíveis ao processo de oxidação do **CO**, como difusão de partículas na rede [20], saída não reativa de elementos adsorvidos

[21], descrição dos aspectos dinâmicos da reação  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  quando a superfície é fractal [22]–[26] têm sido estudados. Também têm sido considerados modelos de reação de superfície entre dímeros para a oxidação do CO quando se permite que o CO ocupe dois sítios sem dissociar-se [27]–[29], e modelos de reações sobre superfícies catalíticas entre NO e CO quando a superfície catalítica é representada por redes quadrada e hexagonal [30]–[32], e processos de oxidação do CO na presença de oxigênio na subsuperfície, onde o oxigênio pode se difundir para a camada da superfície e a reação catalítica ocorrer [33]–[35]. Na literatura aparecem outros modelos de reação catalítica entre dois monômeros [36, 37], três monômeros [38]–[41] e que seguem regras de adsorção e reação similares àquelas do modelo *ZGB*. Existem ainda modelos em que a taxa de reação não é instantânea [42, 43]. No caso desses modelos, a rede está sempre coberta e o parâmetro adequado para descrevê-los é a taxa de reação. Através desses exemplos vemos que vários sistemas de partículas interagentes que apresentam transições de fase irreversíveis podem ser representados pelo modelo *ZGB* ou por seus variantes. Esses modelos têm sido estudados principalmente através da teoria de campo médio e simulações de Monte Carlo.

O problema que estudaremos nesta Tese é uma modificação do modelo *ZGB* em que existem sítios diluídos (inertes) distribuídos aleatoriamente no substrato catalítico. Os sítios da rede que são escolhidos aleatoriamente como diluídos são tais que os processos de adsorção e reação são neles proibidos. Eles podem estar presentes na rede devido a defeitos do substrato catalítico ou devido à presença de alguma substância que esteja depositada na superfície do catalisador. Em qualquer dos casos não podem mais ser retirados da superfície do catalisador através da evolução dinâmica do sistema durante os processos de adsorção e reação. O modelo obedece as mesmas regras de adsorção e reação que o modelo *ZGB* originalmente proposto. A presença de sítios diluídos na rede reduz os caminhos possíveis de adsorção e reação.

Utilizaremos a aproximação de campo médio, ao nível de um sítio e de pares, para observar o modelo *ZGB* diluído. Dickman [44] utilizando a teoria de campo médio reproduziu qualitativamente o diagrama de fases do modelo *ZGB* original e mostrou que, ao nível da aproximação de sítios, somente uma transição de fases de primeira ordem está

presente. Contudo, empregando a aproximação de pares, uma transição de fases contínua e outra de primeira ordem são obtidas.

Estudos preliminares acerca do problema envolvendo sítios diluídos, utilizando-se simulações de Monte Carlo, foram realizados por Hovi e colaboradores [45]. Esses estudos podem ser aplicados ao problema que surge na indústria automobilística, quando partículas de chumbo são misturadas ao combustível. Na exaustão dos gases resultantes da combustão, partículas de chumbo presentes podem ser adsorvidas na superfície do catalisador, fixando-se irreversivelmente em sua superfície, eliminando assim possíveis sítios de adsorção e reação. O principal efeito observado é que, na transição do estado ativo para o estado absorvente por CO, para uma determinada concentração crítica de sítios diluídos, a transição muda de primeira ordem para contínua.

Organizamos esta Tese da seguinte forma: No **capítulo 2** estudamos o modelo ZGB com diluição de sítios utilizando as aproximações de sítios e de pares. Obtemos os diagramas de fases para diversas concentrações de sítios diluídos e verificamos os efeitos da diluição sobre a localização da transição e sobre o tipo da mesma. A influência das condições iniciais na solução das equações de evolução temporal são realizadas para as duas aproximações, sítios e pares, e assim são determinados os limites de estabilidade da fase ativa do modelo.

No **capítulo 3** o mesmo problema é analisado utilizando-se o método das simulações de Monte Carlo. Diagramas de fases para diversas concentrações de sítios diluídos são mostrados e analisamos as transições de fases do estado ativo para os estados absorvente por O e por CO. Em seguida, fazemos uma análise comparativa entre os resultados obtidos através das aproximações de campo médio e aqueles obtidos através das simulações de Monte Carlo. Mostramos, em particular, que a partir de uma dada concentração crítica de sítios inertes a transição de primeira ordem passa a ser contínua.

No **capítulo 4** estudamos o comportamento crítico do sistema em seus estados estacionários, e obtemos a razão entre os expoentes críticos  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$ . O estudo é realizado através de simulações de Monte Carlo. Para obtermos a razão  $\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$ , em um estado estacionário, determinamos os primeiros quatro momentos do parâmetro de ordem e suas razões.

Determinamos ainda a dependência dessa razão com a dimensão linear do sistema a fim de investigar efeitos de tamanho finito. O ponto crítico é determinado em função da concentração, e mostramos que o modelo com diluição se mantém na mesma classe de universalidade que a  $DP$  em  $(d+1)$  dimensões apenas na região de baixa concentração de sítios diluídos.

No **capítulo 5** determinamos os expoentes críticos dinâmicos  $\eta$ ,  $\delta$  e  $z$  desse modelo através de uma análise do tipo epidêmica. Calculamos esses expoentes para várias concentrações de sítios diluídos e verificamos que, de fato, o modelo se encontra na mesma classe de universalidade da  $DP$  apenas para pequenas concentrações de sítios diluídos. No **capítulo 6** apresentamos nossas conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros.



## Capítulo 2

# O Modelo de Ziff, Gulari e Barshad (ZGB) com Sítios Inertes Descrito por uma Teoria de Campo Médio

### 2.1 Introdução

Nesta Tese estaremos interessados nos efeitos que sítios inertes podem ter sobre as transições de fases observadas no modelo *ZGB*. Investigaremos em detalhe a dependência das transições de fases em relação a diferentes concentrações de sítios inertes. Como já dissemos anteriormente este problema apresenta algum interesse na indústria automobilística, onde partículas de chumbo são depositadas sobre o catalisador durante o processo de exaustão dos gases após a combustão. Isto afeta a eficiência do catalisador devido à fixação dessas partículas sobre a sua superfície, impedindo a adsorção de moléculas de  $\text{CO}$  e de  $\text{O}_2$  na posição em que se encontra algum átomo de chumbo, além também de reduzir os possíveis caminhos de reação. Hovi e colaboradores [45] estudaram um modelo simplificado utilizando simulações computacionais para observar os efeitos do chumbo pré-adsorvido no modelo *ZGB*. Eles calcularam a cobertura das espécies reativas em função da concentração de sítios inertes para uma ampla faixa de valores, e notaram que a transição de primeira ordem parece mudar para uma transição contínua num valor crítico da concentração de sítios inertes. Cortés e Valencia [46] também obtiveram resultados semelhantes para uma distribuição aleatória de impurezas sobre o catalisador.

Neste capítulo faremos cálculos de campo médio nas aproximações de sítios independentes e de pares para diferentes valores da concentração de sítios inertes. No presente

trabalho determinamos o diagrama de fases para diferentes concentrações, e as linhas *spino-dal* e de transição em função da concentração de sítios inertes. Este capítulo está organizado como segue: na **seção 2.2** apresentaremos o formalismo referente à aproximação de sítios independentes, assim como as respectivas equações de evolução temporal para as concentrações e os resultados obtidos; na **seção 2.3** introduziremos as equações de evolução temporal na aproximação de pares e mostraremos os resultados obtidos usando este esquema.

## 2.2 Aproximação de sítios independentes

A implementação do método na aproximação de sítios independentes será feita considerando-se uma rede regular quadrada como nossa superfície catalítica. Uma fração  $n_d$  de sítios é distribuída aleatoriamente sobre a rede representando os sítios inertes fixos. Os sítios remanescentes da rede podem estar vazios ou ocupados por átomos de O ou por moléculas de CO. Como vimos, o modelo ZGB é descrito pelos seguintes passos:



onde g e a representam a fase gasosa e reagente adsorvido sobre a rede, respectivamente, e v indica um sítio vazio. Os passos (2.1) e (2.2) indicam a adsorção das espécies, sendo que o terceiro passo é a reação de superfície, entre espécies distintas localizadas em sítios adjacentes da rede. As equações de evolução temporal são obtidas considerando-se as variações nas concentrações de CO e de O sobre a rede, como mostraremos a seguir. Analisaremos inicialmente o passo (2.1) acima,  $\text{CO}_{(g)} + v \rightarrow \text{CO}_{(a)}$ . O único parâmetro de controle do modelo é a probabilidade de uma molécula de CO ser escolhida para uma tentativa de adsorção,  $y_{\text{CO}}$ , que está relacionado com a pressão parcial de  $y_{\text{CO}}$  na fase gasosa; caso contrário  $(1 - y_{\text{CO}})$  representa a tentativa de adsorção para a molécula de  $\text{O}_2$ . Além disso, temos o seguinte vínculo entre as concentrações

$$n_{\text{CO}} + n_{\text{O}} + n_v + n_d = 1. \quad (2.4)$$

Assim, para que o passo (2.1) se efetive, deve chegar uma molécula de **CO** em um sítio vazio, e não pode existir qualquer átomo vizinho de **O** nos quatro sítios adjacentes existentes em uma rede quadrada regular. Utilizando os parâmetros do modelo, temos a seguinte expressão para a probabilidade por unidade de tempo de ocorrência desse processo:

$$ev_1 = y_{CO} n_v (n_{CO} + n_v + n_d)^4, \quad (2.5)$$

onde o último fator indica a não presença de átomos de **O** nos quatro sítios vizinhos, isto é,  $(1 - n_O)^4$ . A expressão acima pode ser escrita também como:

$$ev_1 = y_{CO} n_v (1 - n_O)^4, \quad (2.6)$$

e neste caso observamos uma variação de +1 na concentração de moléculas de **CO**. Devemos considerar todos os eventos possíveis que levem a variações nas concentrações das espécies reagentes, isto é, moléculas de **CO** e átomos de **O**. Assim, um evento possível onde ocorre a diminuição de átomos de **O** é  $CO_{(g)} + v \rightarrow CO_{2(g)}$ . Como no caso anterior, deve chegar uma molécula de **CO** em um sítio vazio, porém devemos ter, necessariamente, pelo menos um átomo vizinho a este vazio sendo da espécie **O**. Esta taxa de transição pode ser escrita como:

$$ev_2 = y_{CO} n_v [4n_O(1 - n_O)^3 + 6n_O^2(1 - n_O)^2 + 4n_O^3(1 - n_O) + n_O^4], \quad (2.7)$$

ou

$$ev_2 = y_{CO} n_v [1 - (1 - n_O)^4], \quad (2.8)$$

e a variação agora é de -1 na concentração de átomos de **O**.

O evento representado pelo passo  $O_{2(g)} + 2v \rightarrow O_{(a)} + CO_{2(g)}$ , que leva ao aumento no número de átomos de oxigênio e diminuição no número de moléculas **CO**, pode ser escrito da seguinte maneira: uma molécula de **O<sub>2</sub>** é escolhida com probabilidade  $(1 - y_{CO})$ , e chega em um par de sítios adjacentes vazios da rede. Cada átomo de oxigênio adsorvido tem três sítios adjacentes e existem duas possibilidades para um átomo de oxigênio ficar adsorvido e o outro reagir. A taxa para esse caso é

$$ev_3 = 2(1 - y_{CO}) n_v^2 [3n_{CO}(1 - n_{CO})^2 + 3n_{CO}^2(1 - n_{CO}) + n_{CO}^3] \times (1 - n_{CO})^3, \quad (2.9)$$

ou

$$ev_3 = 2y_{CO}n_v^2 [1 - (1 - n_{CO})^3] \times (1 - n_{CO})^3 . \quad (2.10)$$

Como dissemos, para este evento tem-se uma variação de +1 na concentração de O e de -1 na concentração de CO. Um outro evento que devemos considerar é a adsorção  $O_{2(g)} + 2v \rightarrow 2O_{(a)}$ . Como no caso anterior,  $O_2$  é escolhido para adsorção com probabilidade  $(1 - y_{CO})$  e deve chegar em um par de sítios adjacentes vazios. Não pode haver qualquer molécula CO vizinha dos oxigênios adsorvidos. Temos então a expressão para este evento como segue:

$$ev_4 = (1 - y_{CO}) n_v^2 [(1 - n_{CO})^3]^2 , \quad (2.11)$$

e a variação na concentração de oxigênio é de +2. Pode ocorrer ainda o seguinte evento descrito pela reação  $O_{2(g)} + 2v \rightarrow 2CO_{2(g)}$ . A seleção e adsorção do reagente é idêntica ao que ocorreu no evento anterior, somente diferindo na disposição dos vizinhos aos sítios escolhidos para a adsorção. No presente caso, deve haver pelo menos uma molécula de CO vizinha a cada um dos sítios de adsorção. Temos assim a seguinte expressão:

$$ev_5 = (1 - y_{CO}) n_v^2 [3n_{CO}(1 - n_{CO})^2 + 3n_{CO}^2(1 - n_{CO}) + n_{CO}^3]^2 , \quad (2.12)$$

ou

$$ev_5 = (1 - y_{CO}) n_v^2 [1 - (1 - n_{CO})^3]^2 , \quad (2.13)$$

ocorrendo uma variação de -2 na concentração de moléculas de CO.

Com os eventos acima especificados, e levando-se em conta as variações produzidas nas concentrações de CO e de O, obtemos as seguintes equações para a evolução temporal das concentrações:

$$\frac{dn_O}{dt} = -y_{CO}n_v [1 - (1 - n_O)^4] + 2(1 - y_{CO})n_v^2 (1 - n_{CO})^3 , \quad (2.14)$$

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = -y_{CO}n_v (1 - n_O)^4 - 2(1 - y_{CO})n_v^2 [1 - (1 - n_{CO})^3] . \quad (2.15)$$

As soluções para o estado estacionário do sistema de equações acima, quando  $n_v = 0$ , corresponde a uma superfície envenenada, e qualquer outro estado estacionário ativo está

relacionado a  $n_v$  através da seguinte equação:

$$n_v = \frac{y_{CO}}{2(1 - y_{CO})} = Y . \quad (2.16)$$

Inserindo a equação (2.16) na equação (2.14) obtemos uma expressão para os valores, no estado estacionário, da concentração de moléculas de CO:

$$(n_{CO} + Y + n_d)^4 + (1 - n_{CO})^3 - 1 = 0 . \quad (2.17)$$

Mostramos na figura (2.1) diagramas típicos para as coberturas de CO, O, e sítios vazios obtidos para as frações de diluição  $n_d = 0.0, 0.1$  e  $0.2$ . Estes diagramas foram obtidos pela integração das equações de movimento para as concentrações de  $n_{CO}$  e  $n_O$ , tomando-se como condição inicial que o número de sítios vazios é  $n_v = 1 - n_d$ . A aproximação de sítios não apresenta qualquer transição de fases contínua para qualquer valor das concentrações de sítios inertes. Isto já foi apontado por Dickman [44] para o modelo ZGB sem diluição, como pode ser visto na figura (2.1-a). Observamos na figura (2.1) que o limite de estabilidade da fase reativa é  $y_s \approx 0.5610$  (figura (2.1-a), caso em que não existem sítios inertes)  $y_s \approx 0.5188$ , figura (2.1-b), para uma fração de sítios inertes igual a  $0.1$ , e  $y_s \approx 0.4675$ , figura (2.1-c), para uma fração de sítios inertes igual a  $0.2$ . Estes valores de  $y_s$  correspondem ao ponto *spinodal* para cada uma das concentrações de sítios inertes considerada. Entende-se por ponto *spinodal* como aquele a partir do qual, para redes finitas e tempos suficientemente longos, o sistema modelo sempre evoluirá para um estado envenenado por CO. Portanto, um estado estacionário reativo é encontrado para valores de  $y_{CO} \leq y_s$ . Para valores de  $y_{CO} > y_s$  o sistema torna-se sempre envenenado, com uma grande quantidade de CO e uma pequena concentração de átomos de O. A presença de átomos de O na região  $y_{CO} > y_s$  é devida à presença dos sítios inertes, que podem bloquear algum oxigênio na fase envenenada por CO, e também pela simplicidade da aproximação de sítios, que não proíbe efetivamente a formação de pares vizinhos mais próximos CO – O na rede. A tolerância a estes pares CO – O também explica a ausência da transição de fases contínua, que é observada em simulações. Portanto, os resultados acima mostram que a inclusão de sítios inertes na rede desloca o ponto *spinodal* para valores mais baixos de  $y_{CO}$ .

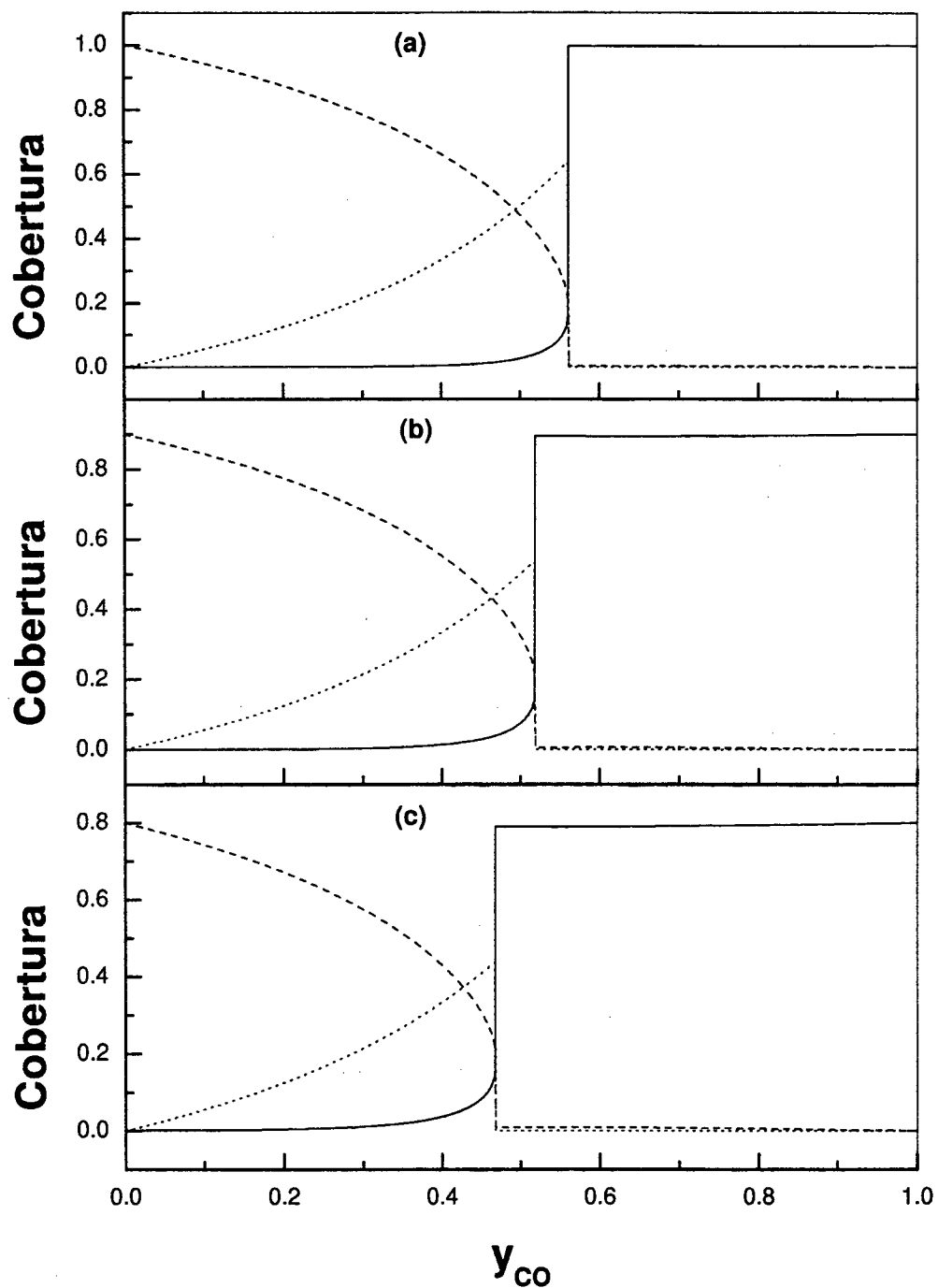


Figura 2.1: Coberturas de CO (linha cheia), O (linha tracejada), e sítios vazios (linha pontilhada), em função da taxa de deposição de CO. As concentrações de sítios inertes são  $n_d = 0.0$  (a), 0.1 (b) e 0.2 (c). Coberturas obtidas através da aproximação de sítios.

Tabela 2.1: Valores encontrados para o ponto da transição de primeira ordem ( $y_2$ ) e do ponto *spinodal* ( $y_s$ ) para algumas concentrações de sítios inertes. Na quarta e quinta colunas apresentamos as densidades de sítios vazios e de CO no ponto *spinodal*.

$n_d$	$y_2$	$y_s$	$n_v$	$n_{CO}$
0.00	0.4786	0.5610	0.6389	0.1660
0.10	0.4426	0.5187	0.5389	0.1660
0.20	0.3999	0.4675	0.4389	0.1660
0.30	0.3489	0.4040	0.3389	0.1660
0.40	0.2865	0.3233	0.2389	0.1660
0.50	0.2068	0.2170	0.1389	0.1660
0.55	0.1510	0.1510	0.0889	0.1660
0.60	0.0723	0.0723	0.0389	0.1660
0.630	0.0176	0.0176	0.0089	0.1660
0.635	0.0079	0.0079	0.0039	0.1660
0.637	0.0039	0.0039	0.0019	0.1660

A estabilidade das soluções pode ser verificada resolvendo-se a equação (2.17) para  $n_{CO}$  em função do parâmetro  $Y(y_{CO})$  para diferentes valores da concentração  $n_d$  de sítios inertes. Obtemos duas soluções, que chamamos de  $n_{CO}^>$  e  $n_{CO}^<$ , que se unem no ponto *spinodal*. Neste ponto, por exemplo, para  $n_d = 0$ , encontramos  $n_v = Y = 0.6389$ , que fornece o valor  $y_s = 0.5610$ . Na figura (2.2) indicamos  $Y$  para vários valores de  $n_d$ , que também são mostrados na tabela (2.1). O caso puro já foi estudado por Dickman [44].

Também mostramos na figura (2.2) que, no ponto *spinodal*, a concentração de moléculas CO permanece a mesma independentemente dos valores que escolhemos para  $n_d$ . Este valor especial é  $n_{CO} = 0.1660$ . Assim, o efeito líquido de adicionarmos uma fração de sítios inertes  $n_d$  é o de deslocar a curva horizontalmente. Nesta aproximação de sítios, soluções são possíveis somente para valores de  $n_d < 0.6389$ . Isto acontece porque acima deste valor a solução deve corresponder a valores de  $y_{CO} < 0$ , o que não tem significado físico. O significado das duas soluções na figura (2.2) é o seguinte: o ramo  $n_{CO}^<$  representa as soluções para o estado estacionário que são estáveis, enquanto o ramo  $n_{CO}^>$  representa as soluções instáveis. Estas soluções foram obtidas também por integração numérica das equações de movimento para  $n_{CO}$  e  $n_O$ , a partir da condição inicial descrita por  $n_v = 1 - n_d$ . Para uma condição inicial tal que  $n_{CO}$  seja maior que  $n_{CO}^>$ , o sistema evolui para um estado envenenado por CO. Por outro lado, a condição inicial  $n_{CO}$  menor que  $n_{CO}^>$  dirige o sistema para as

soluções reativas estacionárias com densidades mais baixas,  $n_{\text{CO}}^<$  [47].

A figura (2.2) também mostra que, quando nos aproximamos do ponto *spinodal* para qualquer valor de  $n_d$ , a região de estabilidade torna-se cada vez mais estreita. Assim, esperamos que para algum valor de  $y_{\text{CO}} \leq y_s$  uma transição de primeira ordem ocorra, isto é, a concentração de moléculas de CO,  $n_{\text{CO}}$ , deve crescer abruptamente desde um valor pequeno (fase ativa) até um valor grande (fase envenenada). Infelizmente, não podemos utilizar aqui as considerações termodinâmicas usuais baseadas na minimização de um potencial termodinâmico conveniente. Com o fim de determinarmos esta transição de primeira ordem, adotamos o mesmo critério cinético empregado por Dickman [44]. A transição de fases foi

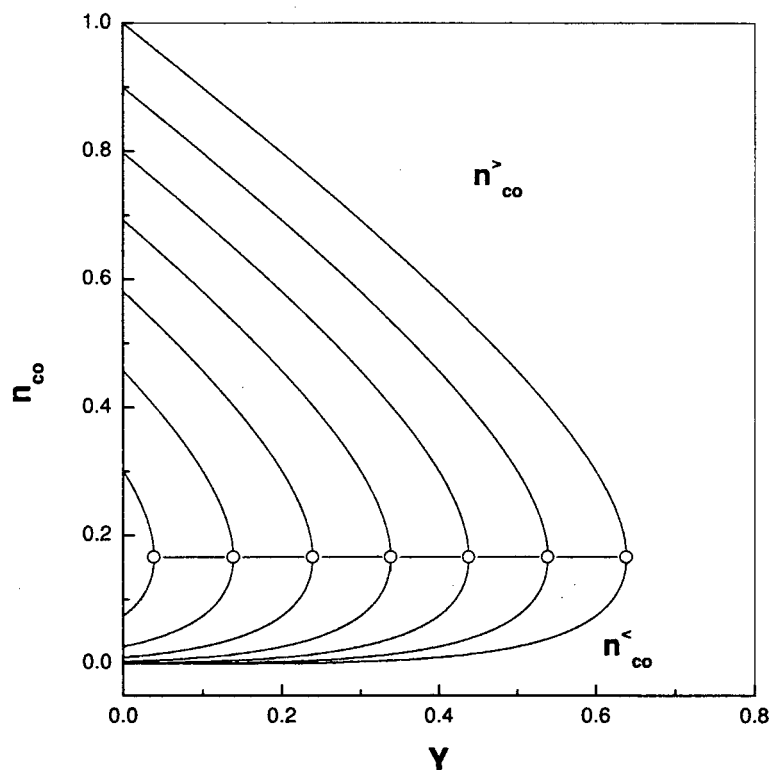


Figura 2.2: Curvas de estabilidade na aproximação de sítios para diferentes concentrações de sítios inertes. Os ramos superior ( $n_{\text{CO}}^>$ ) e inferior ( $n_{\text{CO}}^<$ ) dão as concentrações de CO, respectivamente, nos estados instável e estável. Os círculos abertos indicam a posição do ponto *spinodal*. Das curvas mais externas para as mais internas a concentração de sítios inertes é 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 e 0.6.



determinada pela escolha de um estado inicial onde metade da rede estava vazia e a outra metade completamente preenchida por CO. Desta forma, escolhemos como nosso estado inicial para resolver as equações de movimento para  $n_{CO}$  e  $n_O$  os valores  $n_v = n_{CO} = \frac{1}{2}(1 - n_d)$ . É claro que esta escolha não é a mesma que aquela considerada por Ziff e colaboradores [17]. A escolha de Ziff e colaboradores consistem em utilizar como condição inicial da simulação uma rede com uma interface que separa uma metade da rede totalmente preenchido por moléculas de CO e a outra metade totalmente vazia, evidentemente nas simulações existe maior facilidade de se implementar tal condição inicial, enquanto que para as soluções numéricas nas aproximações de sítios independentes e de pares não podemos discriminar quais sítios estão ou não vazios nestas aproximações.

A fronteira de fase é definida no ponto especial  $y_2$  onde a solução das equações de movimento muda de um estado reativo para um envenenado quando variamos o valor de  $y_{CO}$  para a condição inicial estabelecida acima. Se  $n_d = 0$  obtemos o mesmo valor encontrado por Dickman. Exibimos na figura (2.3) os resultados encontrados para  $n_d = 0.0, 0.1$  e  $0.2$ . O ponto *spinodal* foi obtido a partir da condição inicial  $n_v = 1 - n_d$ , enquanto que a transição de primeira ordem a partir da condição  $n_v = n_{CO} = \frac{1}{2}(1 - n_d)$ . Para os valores específicos de  $n_d = 0.0, 0.1$  e  $0.2$  obtivemos  $y_2 \approx 0.4786, 0.4426$  e  $0.3999$  e  $y_s \approx 0.5610, 0.5187$  e  $0.4675$ , respectivamente. Considerando todos os valores possíveis de concentrações de sítios inertes a figura (2.4) exhibe as curvas de  $y_s$  (linha tracejada) e  $y_2$  (linha cheia) em função da concentração de sítios inertes. No valor particular  $n_d \approx 0.55$  as duas linhas se encontram [47]. Para valores de  $n_d > 0.55$  a transição ainda permanece de primeira ordem, embora a concentração de sítios vazios no estado ativo seja muito pequena. Por exemplo, para  $n_d = 0.60$ , no ponto de transição ( $y_2 = 0.0725$ ), a concentração de sítios vazios muda de  $0.0388$  no estado ativo para  $2 \times 10^{-8}$  no estado envenenado. Em toda nossa análise consideramos um dado estado como sendo ativo se a densidade de sítios vazios for maior que  $10^{-6}$ . Também mostramos na figura (2.5) a densidade de sítios vazios  $n_v$  no estado ativo em função da fração de sítios inertes  $n_d$ , na transição de primeira ordem e no ponto *spinodal*. Observamos que para todos os valores de  $n_d < 0.55$  o número de sítios vazios no ponto *spinodal* é sempre maior que no ponto de transição. O valor de

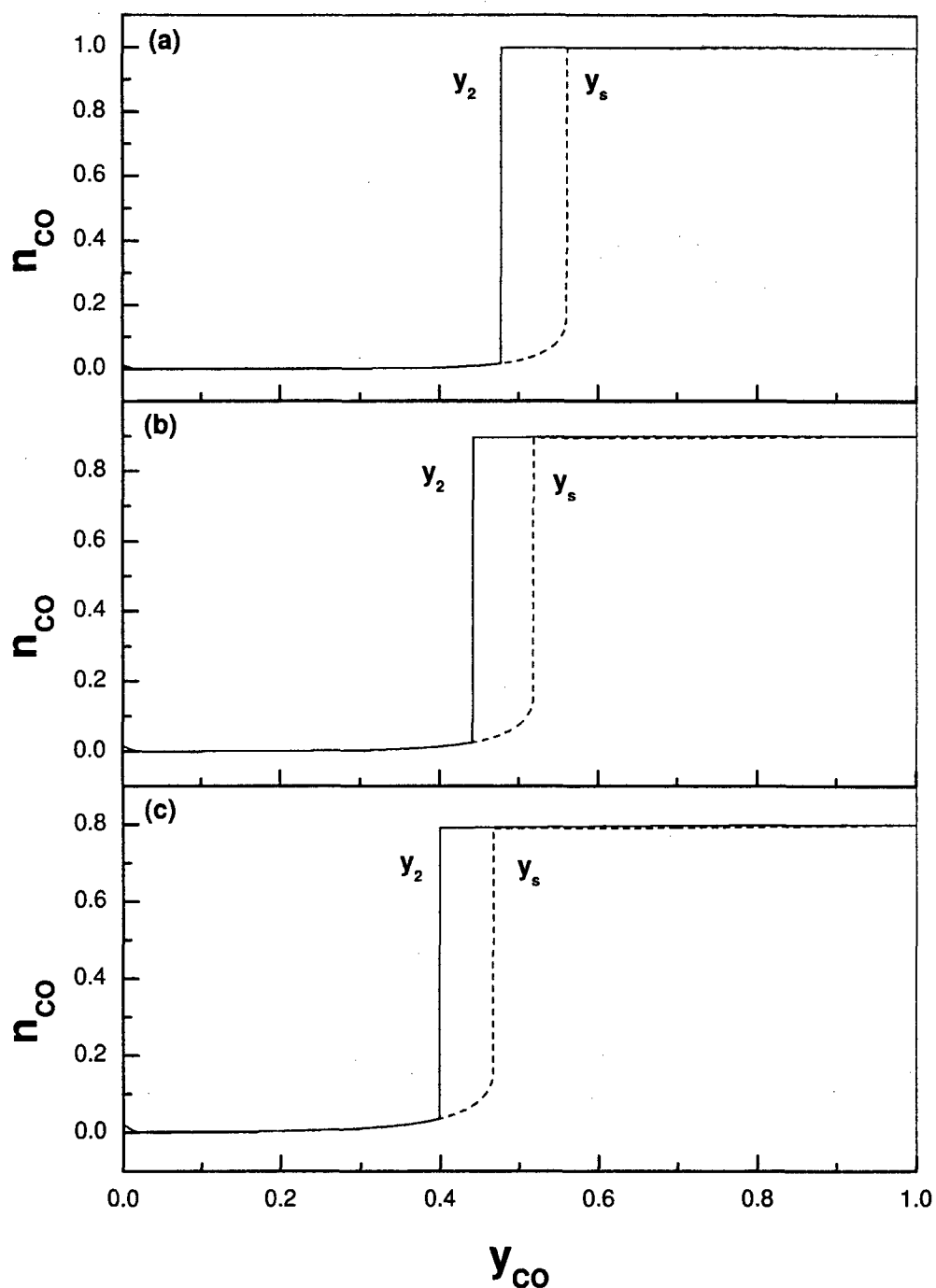


Figura 2.3: Gráficos da concentração de CO ( $n_{CO}$ ) para localizar os pontos *spinodal* e da transição para os valores escolhidos de  $n_d = 0.0$  (a), 0.1 (b) e 0.2 (c). Ponto *spinodal* (linha tracejada), transição de primeira ordem (linha cheia).

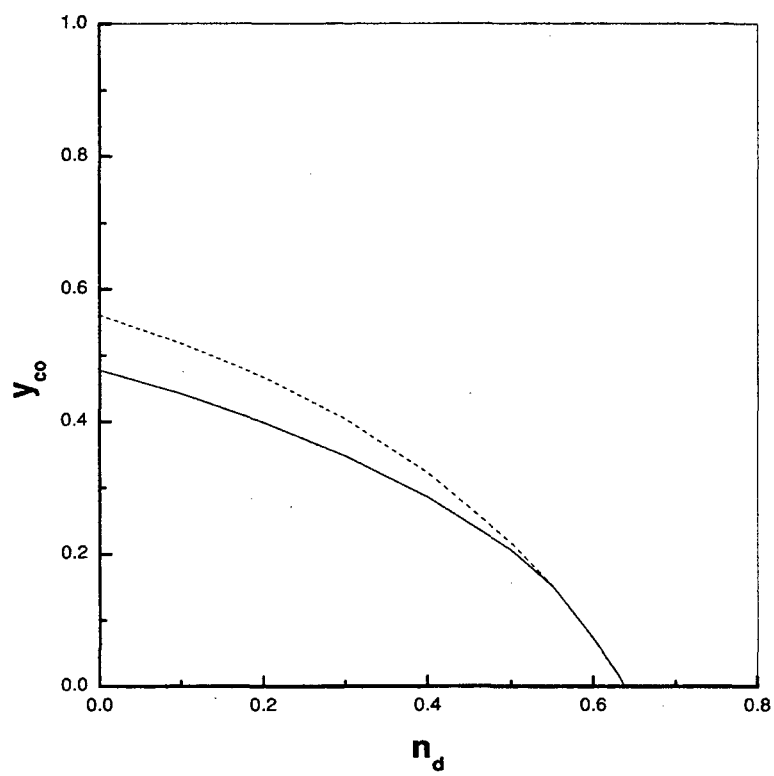


Figura 2.4: Comportamento das linhas *spinodal* (tracejada) e transição de primeira ordem (cheia) em função da concentração de sítios inertes na aproximação de sítios.

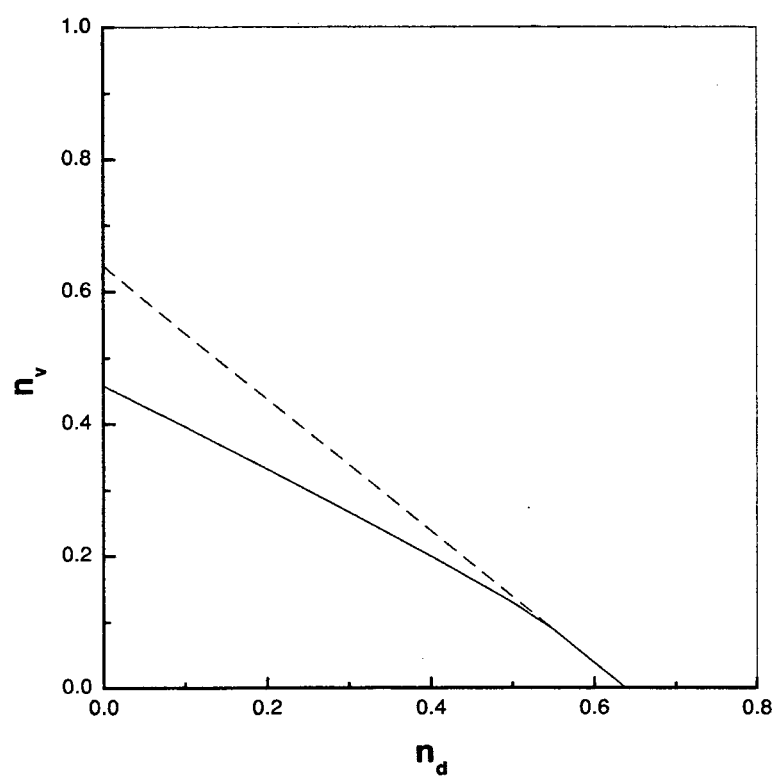


Figura 2.5: Concentração de sítios vazios na linha *spinodal* (linha tracejada) e na linha de transição de primeira ordem (linha cheia) em função da concentração de sítios inertes.

$n_d$  para o qual  $n_v \rightarrow 0$  é aquele mencionado anteriormente,  $n_d \rightarrow 0.6389$ , que separa as soluções fisicamente aceitáveis daquelas que não podem ser realizadas fisicamente. Alguns dos aspectos mais importantes do comportamento do sistema em relação à concentração de sítios inertes, vistos acima, podem ser resumidos qualitativamente no gráfico tridimensional apresentado na figura (2.6). Mostramos a importância dos sítios vazios na atividade do

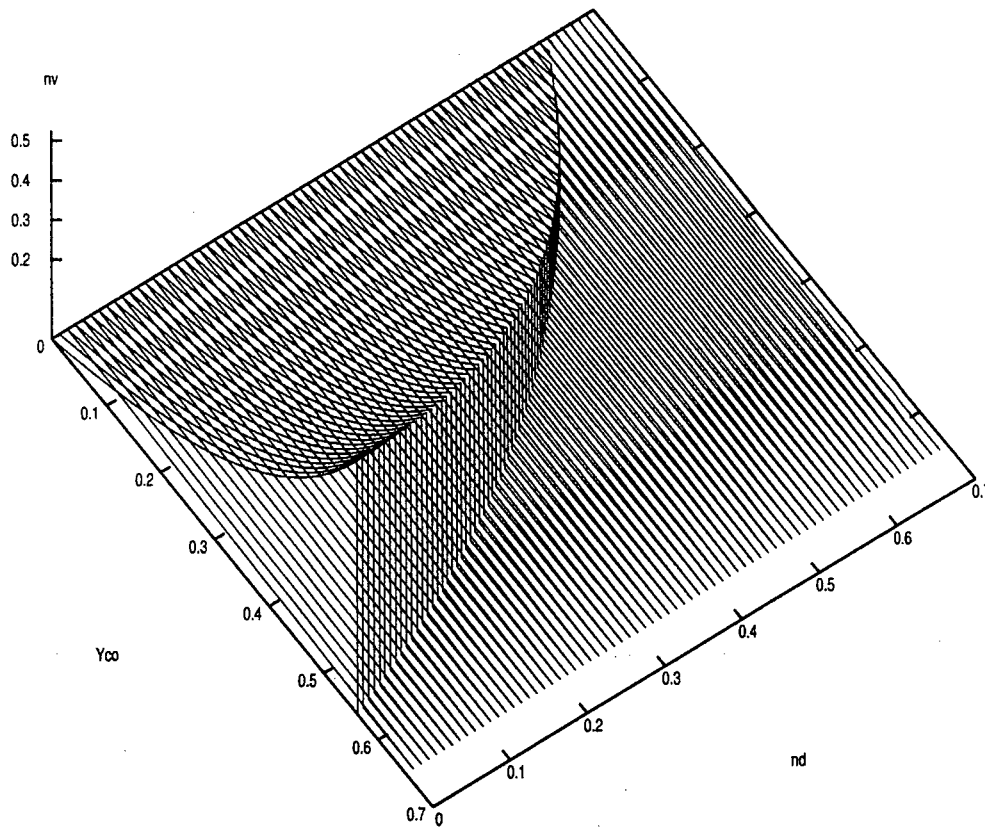


Figura 2.6: Densidade de sítios vazios em função de  $y_{CO}$  e  $n_d$ . A concentração de sítios inertes está no intervalo de 0.0 a 0.7.

sistema. O aumento da concentração de sítios diluídos,  $n_d$ , diminui a eficiência do sistema, e a produção de  $CO_2$  praticamente se anula quando  $n_d \rightarrow 0.6389$ . A produção de  $CO_2$

é proporcional à fração de sítios vazios da rede na fase ativa, e tem um máximo quando  $n_d = 0$ . Também observamos que nesta aproximação a transição de fases entre o estado ativo e o envenenado é sempre de primeira ordem para qualquer valor da concentração de sítios inertes. A concentração de sítios vazios decresce abruptamente a zero.

## 2.3 Aproximação de pares

Vamos agora considerar a aplicação da aproximação de pares a este modelo *ZGB* incluindo sítios inertes. Aqui, introduziremos a probabilidade de pares  $P_{\alpha\beta}$  de que um par de sítios vizinhos mais próximos, aleatoriamente escolhidos, esteja ocupado pelas espécies  $\alpha$  e  $\beta$ . Temos os seguintes tipos de espécies: **v**, **d**, **c**, e **o**, que representam, respectivamente, sítios vazios, inertes, moléculas de monóxido de carbono e átomos de oxigênio. Como nos tratamentos anteriores [30, 38], necessitamos olhar somente as mudanças que ocorrem em um dado par central na rede. Na tabela abaixo mostramos os pares vizinhos mais próximos permitidos e proibidos (indicados por  $\times$ ) no presente modelo.

Tabela 2.2: Representação dos pares permitidos e proibidos do modelo *ZGB* com sítios inertes. O símbolo  $\times$  representa pares proibidos e espaços em branco são repetições de configurações já existentes.

	<b>v</b>	<b>o</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
<b>v</b>	<b>vv</b>	<b>vo</b>	<b>vc</b>	<b>vd</b>
<b>o</b>		<b>oo</b>	$\times$	<b>od</b>
<b>c</b>		$\times$	<b>cc</b>	<b>cd</b>
<b>d</b>				<b>dd</b>

A tabela (2.3) exhibe todas as transições possíveis entre pares permitidos mostrados na tabela (2.2). Obtemos 14 transições diferentes, rotuladas por números no intervalo de 1 a 14. Na tabela, transições indicadas por  $\times$  são proibidas.

Assim, podemos escrever as equações relacionando a probabilidade de ocorrência de cada elemento às correspondentes probabilidades de pares:

$$\begin{aligned}
 P_v &= P_{vv} + P_{vo} + P_{vc} + P_{vd} \quad , \\
 P_o &= P_{od} + P_{vo} + P_{oo} \quad , \\
 P_c &= P_{cd} + P_{vc} + P_{cc} \quad , \\
 P_d &= P_{dd} + P_{vd} + P_{od} + P_{cd} \quad .
 \end{aligned}
 \tag{2.18}$$

Tabela 2.3: Representação das transições entre pares permitidos existentes na rede, e são indicadas por um  $\times$  aquelas que são proibidas. Os espaços em branco designam as transições de pares que não mudam.

de para	→ ↓	vv	vo	vc	vd	oo	od	cc	cd
vv			4	6	$\times$	$\times$	$\times$	12	$\times$
vo		1		$\times$	$\times$	10	$\times$	$\times$	$\times$
vc		2	$\times$		$\times$	$\times$	$\times$	13	$\times$
vd		$\times$	$\times$	$\times$		$\times$	11	$\times$	14
oo		3	5	$\times$	$\times$		$\times$	$\times$	$\times$
od		$\times$	$\times$	$\times$	8	$\times$		$\times$	$\times$
cc		$\times$	$\times$	7	$\times$	$\times$	$\times$		$\times$
cd		$\times$	$\times$	$\times$	9	$\times$	$\times$	$\times$	

Levando-se em conta a condição de normalização da probabilidade, temos a seguinte equação:

$$P_v + P_o + P_c + P_d = 1 \quad , \quad (2.19)$$

e, utilizando as probabilidades definidas nas equações (2.18), as probabilidades de pares também satisfazem o vínculo

$$P_{vv} + P_{oo} + P_{cc} + P_{dd} + 2(P_{vo} + P_{vc} + P_{vd} + P_{od} + P_{cd}) = 1 \quad . \quad (2.20)$$

Em seguida, vamos escrever as equações de evolução temporal para as probabilidades de pares. Examinando a tabela (2.3) podemos construir as equações desejadas para a evolução temporal das probabilidades de pares através das taxas de mudança de uma dada configuração existente para outras possíveis. Por exemplo, vamos examinar o par **vo**. Este par pode se transformar em um outro par, ou ainda ser criado através de alguma mudança em um outro par, desde que a transição seja possível e esteja de acordo com o espírito da aproximação de pares. Representamos as taxas de transição por  $t_i$ . Assim, temos que os processos que geram pares do tipo **vo** na rede têm taxas  $t_1$  e  $t_{10}$ , conforme podemos observar na tabela (2.3). Aqueles processos que levam ao desaparecimento do par **vo** têm taxas  $t_4$  e  $t_5$ . Desta forma, a equação de ganho e perda para os pares **vo** pode ser escrita na forma:

$$\frac{dP_{vo}}{dt} = t_1 + t_{10} - t_4 - t_5 \quad . \quad (2.21)$$

Considerando-se todos os pares temos um total de nove equações diferenciais não lineares acopladas. Assim com o mesmo tipo de análise apresentado para se obter a equação (2.21), podemos determinar as outras oito equações de evolução temporal:

$$\frac{dP_{vc}}{dt} = t_2 + t_{13} - t_6 - t_7, \quad (2.22)$$

$$\frac{dP_{vd}}{dt} = t_{11} + t_{14} - t_8 - t_9, \quad (2.23)$$

$$\frac{dP_{oo}}{dt} = t_3 + 2t_5 - 2t_{10}, \quad (2.24)$$

$$\frac{dP_{od}}{dt} = t_8 - t_{11}, \quad (2.25)$$

$$\frac{dP_{cc}}{dt} = 2t_7 - t_{12} - 2t_{13}, \quad (2.26)$$

$$\frac{dP_{cd}}{dt} = t_9 - t_{14}, \quad (2.27)$$

$$\frac{dP_{vv}}{dt} = -t_3 + t_{12} - 2t_1 + 2t_4 - 2t_2 + 2t_6, \quad (2.28)$$

$$\frac{dP_{dd}}{dt} = 0, \quad P_{dd} \text{ é constante.} \quad (2.29)$$

Vemos acima que não há variação na concentração de pares **dd**, e a fração destes pares é fixada quando estabelecemos as condições iniciais para se resolver o sistema de equações acima. O fator 2 que aparece multiplicando algumas taxas nas equações de movimento é devido ao fato que as probabilidades de pares  $P_{ij}$  e  $P_{ji}$  são iguais por simetria. Por exemplo, a partir do par **vv** podemos obter, com a mesma probabilidade, os pares **ov** e **vo**. Em geral, as expressões para as taxas de transição são demasiadamente longas, e somente apresentamos uma delas aqui como exemplo, bem como o procedimento para obtê-la. Todas as taxas  $t_i$  com  $i = 1$  a 14 são apresentadas no Apêndice. Por exemplo, a taxa  $t_4$  pode ser escrita como

$$t_4 = t_{4a} + t_{4b}, \quad (2.30)$$

e é obtida da seguinte maneira: queremos que o par **vo** sofra uma transição para o par **vv**. Então, primeiro verificamos as possibilidades de mudança do par **vo** com a chegada de uma molécula de **CO** no sítio vazio do par **vo**, e depois com a chegada da molécula de **CO** em um sítio vazio, vizinho adjacente ao átomo de oxigênio do par **vo**. A probabilidade de chegada de uma molécula de **CO** é dada por  $y_{CO}$ . Inicialmente, consideramos o caso quando chega



uma molécula de CO, com probabilidade  $y_{CO}$ , no sítio vazio do par vo. Queremos que o par vo mude para vv, e neste caso deve ocorrer uma das seguintes situações: (a) não existem átomos de O em qualquer sítio adjacente ao sítio vazio do par vo; (b) existe pelo menos um átomo de O adjacente ao sítio vazio do par; (c) existem dois átomos de O adjacentes ao sítio vazio do par; (d) existem três átomos de O adjacentes ao sítio vazio do par. Como não pode haver moléculas de CO vizinhas mais próximas ao átomo de O do par vo e, através da equação (2.18) para  $P_o$ , temos a seguinte condição:

$$\frac{P_{oo}}{P_o} + \frac{P_{vo}}{P_o} + \frac{P_{od}}{P_o} = 1. \quad (2.31)$$

A equação (2.31) diz que em relação ao átomo de O do par só pode haver sítios ocupados por o, v e d. Determinamos assim a taxa  $t_{4a}$ , utilizando as equações (2.18), e a notação  $\frac{P_{ij}}{P_i}$  para dizer que não existe o par ij em relação ao sítio i que está sendo considerado. Portanto:

$$t_{4a} = y_{CO} P_{vo} \left[ \left( \frac{P_{\widehat{vo}}}{P_{\widehat{v}}} \right)^3 + \frac{3}{2} \frac{P_{vo}}{P_v} \left( \frac{P_{\widehat{vo}}}{P_{\widehat{v}}} \right)^2 + \frac{3}{3} \left( \frac{P_{vo}}{P_v} \right)^2 \frac{P_{\widehat{vo}}}{P_{\widehat{v}}} + \frac{1}{4} \left( \frac{P_{vo}}{P_v} \right)^3 \right] \times 1, \quad (2.32)$$

que pode ser escrita ainda como,

$$t_{4a} = y_{CO} P_{vo} \left[ \left( 1 - \frac{P_{vo}}{P_v} \right)^3 + \frac{3}{2} \frac{P_{vo}}{P_v} \left( 1 - \frac{P_{vo}}{P_v} \right)^2 + \frac{3}{3} \left( \frac{P_{vo}}{P_v} \right)^2 \left( 1 - \frac{P_{vo}}{P_v} \right) + \frac{1}{4} \left( \frac{P_{vo}}{P_v} \right)^3 \right]. \quad (2.33)$$

Os números multiplicando cada um dos termos em  $t_{4a}$  nos dizem quantas são as configurações, e as respectivas probabilidades de que um dado elemento de uma configuração seja escolhida para que ocorra a mudança. O procedimento para se determinar  $t_{4b}$  é idêntico àquele seguido quando obtivemos  $t_{4a}$ . Este caso difere do anterior somente porque agora a molécula de CO chega em um sítio vazio adjacente ao oxigênio do par, exceto o sítio vazio do par vo. A molécula de CO chega com probabilidade  $y_{CO}$  em algum sítio vazio adjacente ao átomo de O do par, e ainda devemos fazer uma inspeção dos vizinhos em relação ao sítio vazio no qual chega a molécula de CO para procedermos uma mudança no par. Necessariamente deve haver pelo menos um sítio vazio em relação ao átomo de O do par, e pode ainda haver dois ou três sítios vazios adjacentes ao átomo O do par vo. A equação para a taxa

$t_{4b}$  é a seguinte:

$$t_{4b} = 3y_{CO}P_{vo}\frac{P_{vo}}{P_o}\left[\left(1-\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 + \frac{3}{2}\frac{P_{vo}}{P_v}\left(1-\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 + \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2\left(1-\frac{P_{vo}}{P_v}\right) + \frac{1}{4}\left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3\right] , \quad (2.34)$$

onde o fator 3 indica que há três possibilidades de haver um sítio vazio em relação ao átomo de O do par, e o termo entre colchetes está relacionado com a vizinhança desse sítio vazio.

Também utilizamos as equações (2.18) e o fato de que

$$1 - \frac{P_{vo}}{P_v} = \frac{P_{vv}}{P_v} + \frac{P_{vc}}{P_v} + \frac{P_{vd}}{P_v} , \quad (2.35)$$

isto é, só pode haver sítios ocupados por v, c ou d em relação ao sítio vazio em que a molécula de CO chega. Seguindo passos semelhantes àqueles utilizados acima obtemos o restante das equações que são apresentadas no Apêndice.

Nesta aproximação de pares não conseguimos obter soluções analíticas como fizemos na aproximação de sítios. Agora, devemos resolver um conjunto de oito equações diferenciais não lineares acopladas pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem, procurando pelas soluções do estado estacionário. Consideramos duas condições iniciais diferentes como no caso da aproximação de sítios.

Consideramos inicialmente a evolução a partir do estado inicial onde  $P_v = 1 - P_d$ , em que somente os pares vv, vd e dd estão presentes na rede no instante  $t = 0$ . A figura (2.7) mostra os diagramas obtidos para as coberturas da rede para três diferentes concentrações de sítios inertes ( $P_d = 0.0, 0.1$  e  $0.2$ ). Se  $0 < y_{CO} \leq y_1$  a rede torna-se envenenada por oxigênio. No intervalo  $y_1 < y_{CO} < y_s$  existe uma região ativa, e para  $y_{CO} \geq y_s$  a rede fica envenenada por CO. Alguns valores de  $y_1$  e  $y_s$  são mostrados na tabela (2.4) para algumas concentrações de sítios inertes. Quando comparamos as tabelas (2.1) e (2.4) vemos que a localização do ponto *spinodal* encontrado na aproximação de sítios ocorre sempre num valor menor de  $y_{CO}$  que o obtido na aproximação de pares. Para  $P_d = 0$ , os resultados obtidos para a localização do ponto *spinodal* são praticamente os mesmos nas aproximações de sítios e de pares. O valor de  $y_{CO}$  na transição contínua ( $y_1$ ) que aparece na aproximação de pares decresce suavemente para valores crescentes da concentração de sítios inertes, conforme pode

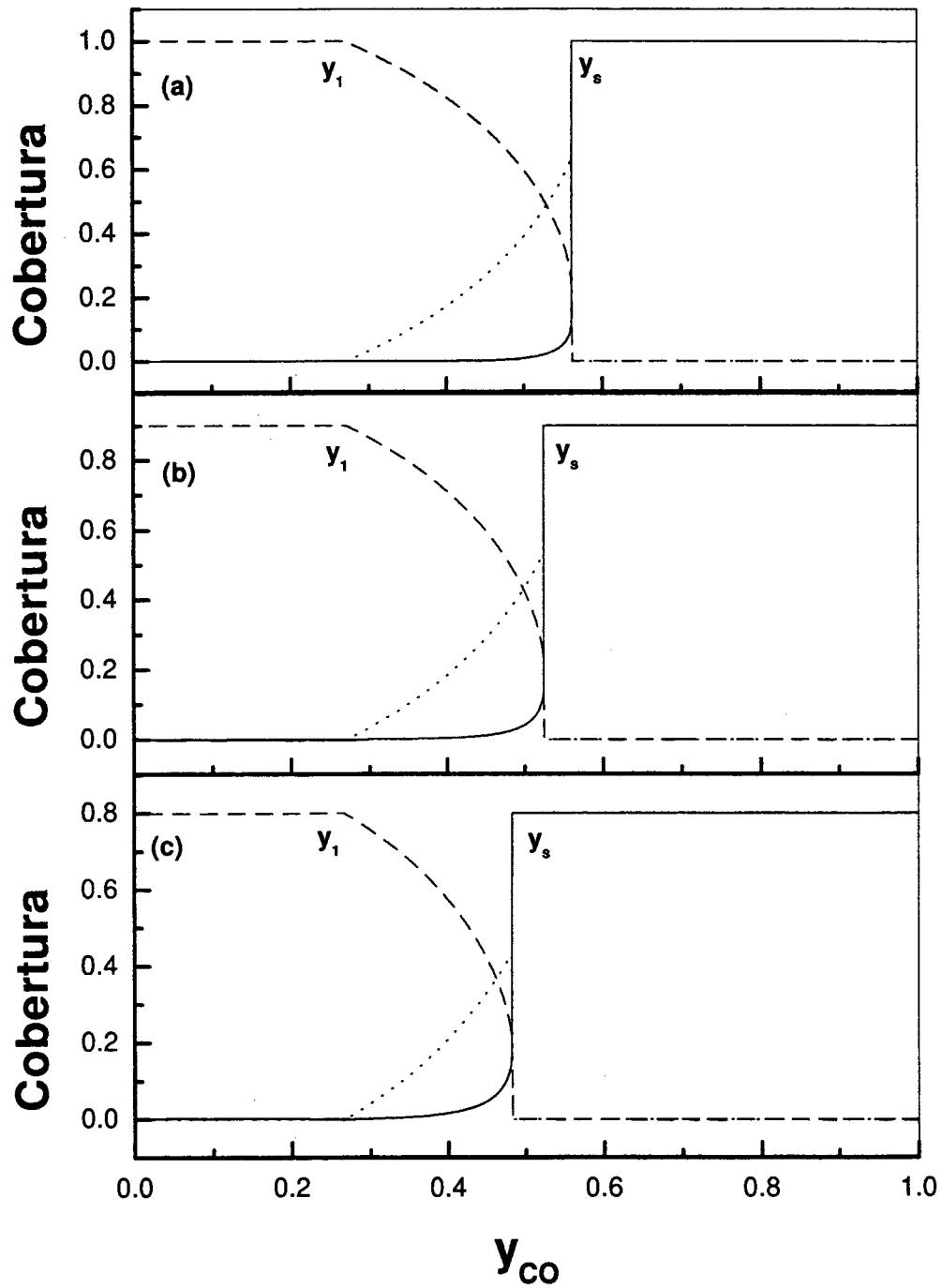


Figura 2.7: Coberturas de CO (linha cheia), O (linha tracejada), e sítios vazios (linha pontilhada), em função da taxa de deposição de CO. As concentrações de sítios inertes são  $n_d = 0.0$  (a), 0.1 (b) e 0.2 (c). Coberturas obtidas através da solução das equações de movimento na aproximação de pares.

Tabela 2.4: Localização das transições contínua em  $y_1$ , e de primeira ordem em  $y_2$ ;  $y_s$  é o ponto *spinodal* para as concentrações indicadas de sítios inertes.

$P_d$	$y_1$	$y_2$	$y_s$
0.0	0.2497	0.5240	0.5615
0.1	0.2475	0.4876	0.5245
0.2	0.2298	0.4463	0.4820
0.3	0.2181	0.4019	0.4357
0.4	0.2053	0.3591	0.3895
0.5	0.1849	0.3301	0.3504

ser verificado na tabela (2.4). Consideramos também a solução para o sistema de equações, obtida na aproximação de pares, evoluindo a partir de uma condição inicial onde a metade dos sítios livres ( $P_v = 1 - P_d$ ) é preenchida por moléculas de CO e a outra metade é deixada vazia. Com o objetivo de termos uma configuração inicial próxima da utilizada nas simulações [17], escolhemos as condições de pares iniciais  $P_{cc} = P_{vv}$ ,  $P_{dv} = P_{dc}$  e  $P_{vc} = 0$ , o que imitaria uma divisão da rede em duas partes onde de um lado da rede há sítios inertes e moléculas de CO, e do outro lado há sítios vazios e inertes. Se  $P_d = 0$ , encontramos para a transição entre os estados ativo e envenenado por CO o valor  $y_2 = 0.5240$ , que concorda com os valores obtidos nas simulações,  $y_2 \approx 0.5256$ . A figura (2.8) mostra a concentração de moléculas de CO no ponto de transição para  $P_d = 0.0, 0.1$  e  $0.2$ . Na tabela (2.4) são mostrados alguns valores de  $P_d$  e os respectivos pontos onde ocorrem as transições de fases. Na aproximação de pares os valores de  $y_s$  e  $y_2$  estão mais próximos quando comparados com aqueles que ocorrem na aproximação de sítios, como podemos verificar nas figuras (2.3) e (2.8). Também mostramos na figura (2.9) a concentração de sítios vazios em função da concentração de sítios inertes, no ponto de transição e no ponto *spinodal*. Ambas as curvas juntam-se em  $P_d \cong 0.50$ , e para  $P_d > 0.60$  não podemos mais observar um estado ativo significativo. Como na aproximação de sítios, um estado ativo foi definido somente para  $P_v > 10^{-6}$ . Portanto, os cálculos feitos na aproximação de pares fornecem resultados que são muito similares àqueles obtidos na aproximação de sítios, no que diz respeito à localização dos pontos *spinodal* e da transição de primeira ordem.

Observamos que as condições iniciais não afetam a localização do ponto em que

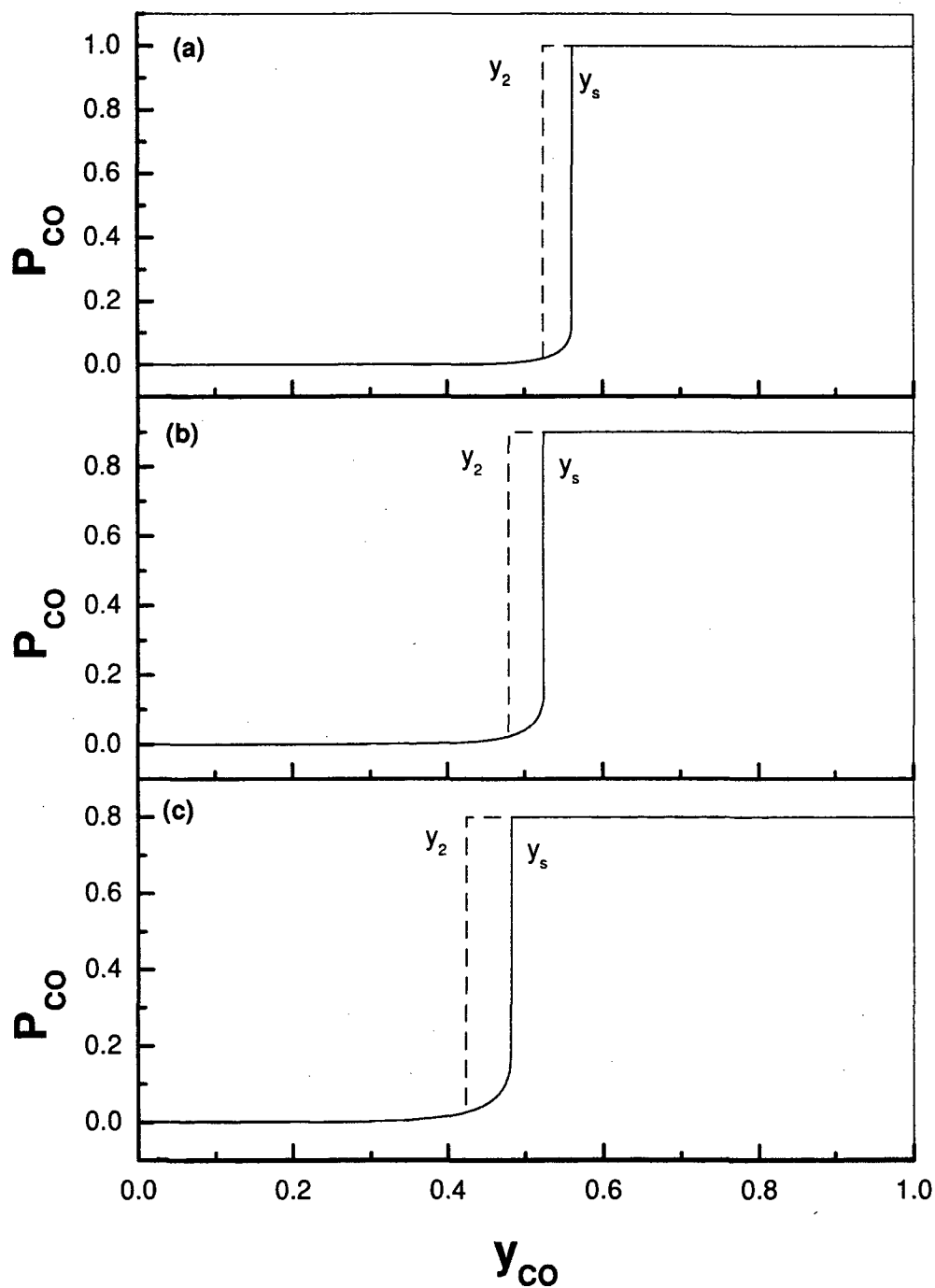


Figura 2.8: Gráficos da concentração de CO ( $P_{CO}$ ) onde destacamos os pontos *spinodal* e da transição de primeira ordem para os valores escolhidos  $P_d = 0.0$  (a), 0.1 (b) e 0.2 (c). Ponto *spinodal* (linha cheia vertical), transição de primeira ordem (linha tracejada vertical).

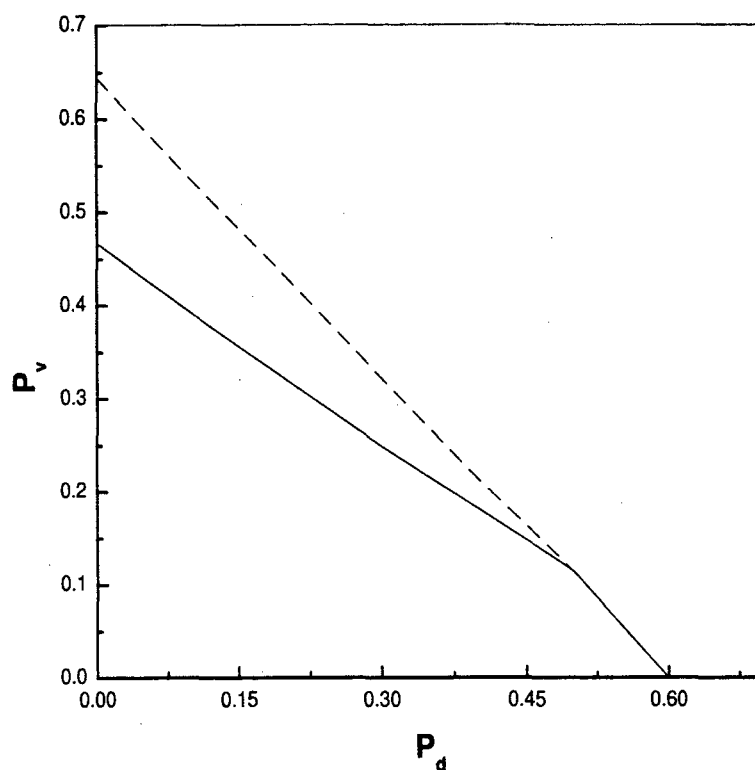


Figura 2.9: Concentração de sítios vazios no ponto *spinodal* (linha tracejada) e na transição de primeira ordem (linha cheia) em função da concentração de sítios inertes na aproximação de pares.

a transição de fases contínua ocorre. Além disso, o valor crítico do parâmetro  $y_{CO}$  ( $y_1$ ) na transição contínua depende muito fracamente da concentração de sítios inertes na rede. Observando-se as figuras (2.8) e (2.10), notamos que os pontos onde ocorrem a transição de fases de primeira ordem e a *spinodal* deslocam-se para a esquerda com o aumento da diluição, enquanto que o ponto crítico (transição contínua) permanece aproximadamente fixo. Assim, o efeito líquido percebido quando adicionamos sítios inertes ao substrato é o de reduzir o tamanho da janela reativa, conforme observamos na figura (2.11). Quando aumentamos a quantidade de sítios inertes na rede a janela reativa estreita-se até aproximadamente uma densidade de sítios inertes igual a  $P_d = 0.60$ . Para valores da concentração de sítios inertes maiores do que este, o sistema evolui para um estado estacionário envenenado. Neste caso, o substrato pode apresentar sítios ocupados por moléculas de CO, por átomos de O e por sítios

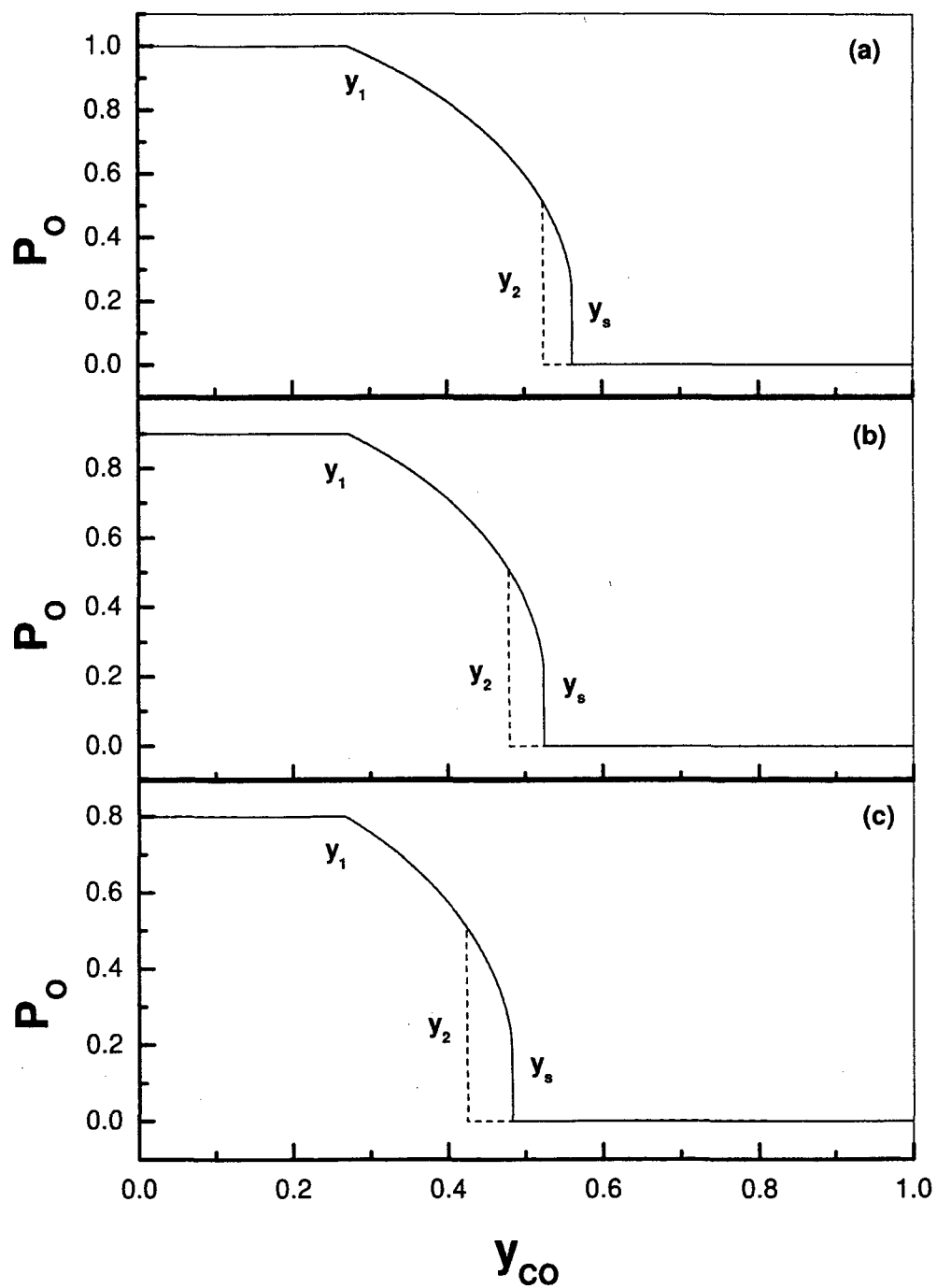


Figura 2.10: Concentração de O ( $P_O$ ) destacando os pontos da *spinodal* e da transição de primeira ordem para os valores escolhidos de  $P_d = 0.0$  (a), 0.1 (b) e 0.2 (c). Ponto *spinodal* (linha cheia vertical), transição de primeira ordem (linha tracejada vertical).

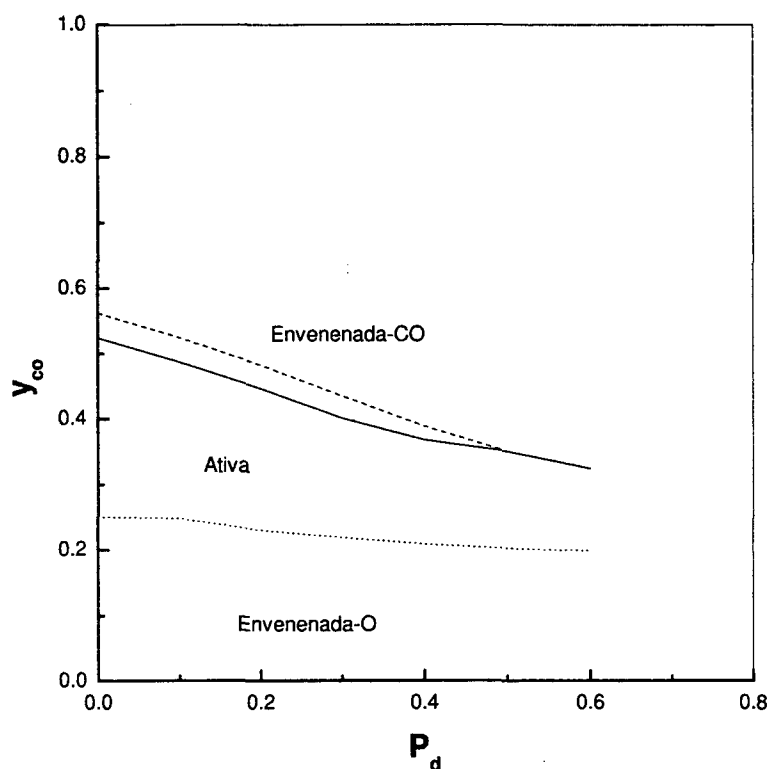


Figura 2.11: Diagrama de fases do modelo *ZGB* com sítios inertes.  $P_d$  representa a concentração de sítios inertes,  $y_{CO}$  a probabilidade de uma molécula de *CO* chegar à superfície. Temos uma fase ativa, e fases envenenadas por *O* e *CO*. A linha tracejada representa os pontos da *spinodal*, e a linha cheia os pontos da transição de primeira ordem. A linha pontilhada dá os pontos da transição contínua. Diagrama de fases obtido na aproximação de pares.

inertes. Essa mistura observada de espécies diferentes em um estado estacionário envenenado é devido à presença de uma grande quantidade de sítios inertes. Estes sítios podem isolar ilhas formadas por moléculas de *CO* e de átomos de *O* que não podem mais variar devido aos processos de adsorção e reação. Isto ocorre porque dentro dessas ilhas não há quaisquer sítios livres para promover o processo de adsorção e reação. Esse quadro só poderá ser alterado se outros mecanismos puderem ser incorporados ao modelo, tais como a difusão ou dessorção dos elementos envolvidos. Nesta Tese não são considerados esses processos. Os resultados apresentados anteriormente podem ser sumarizados na figura (2.12). Nesta figura representamos a concentração de sítios vazios do modelo *ZGB* com sítios inertes, e



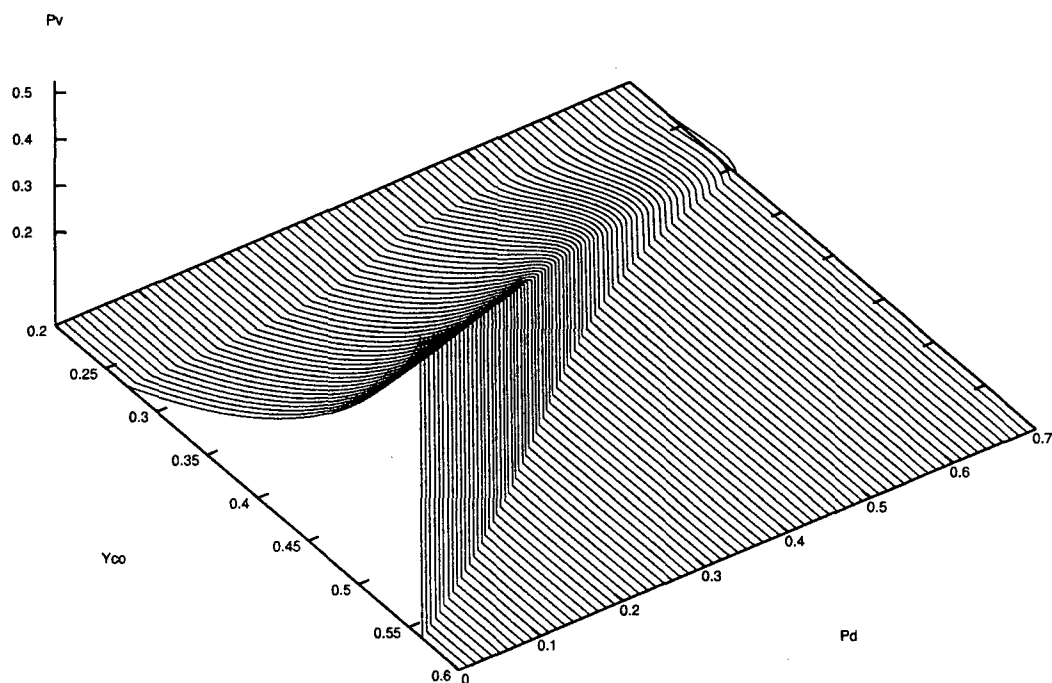


Figura 2.12: Representação da densidade de sítios vazios. A concentração de sítios inertes está no intervalo de 0.0 até 0.7. Resultados obtidos na aproximação de pares.

observamos que a região ativa depende quase que exclusivamente da densidade de sítios inertes. A presença desses sítios reduz a atividade até um ponto onde o estado estacionário é predominantemente envenenado por uma ou outra das espécies de elementos adsorvidos, moléculas de CO ou átomos de O.

## Capítulo 3

# O Método de Simulação de Monte Carlo Aplicado ao Modelo ZGB com Sítios Inertes

### 3.1 Introdução

Neste capítulo retornamos ao estudo do modelo proposto por Ziff, Gulari e Barshad na presença de sítios inertes distribuídos aleatoriamente na rede. Utilizaremos simulações de Monte Carlo para determinar o seu diagrama de fases e as suas propriedades críticas.

As simulações realizadas por Ziff e colaboradores [17] mostraram que o sistema exibe duas transições de fases entre um estado ativo e dois estados envenenados. Se  $y_{CO} \leq y_1$  um estado estacionário envenenado por átomos de O é formado, enquanto que para  $y_{CO} \geq y_2$  o substrato é envenenado por moléculas de CO. No intervalo  $y_1 < y_{CO} < y_2$  um estado estacionário reativo é encontrado, em que uma fração não nula de sítios vazios está presente na rede. Em  $y_1$  a transição é contínua, enquanto que em  $y_2$  a transição é do tipo de primeira ordem. No modelo ZGB modificado que estamos interessados sítios inertes são introduzidos, e desejamos verificar o seu papel nas transições de fases do modelo. Nas próximas seções apresentaremos os detalhes relativos à simulação desse modelo.

### 3.2 Método de simulação

Realizamos simulações de Monte Carlo no modelo ZGB com sítios inertes com o objetivo de verificarmos a consistência dos resultados obtidos na aproximação de campo

médio. As simulações foram realizadas para diferentes valores da concentração de sítios inertes  $P_d$ . Para valores pequenos de  $P_d$  consideramos redes quadradas com dimensão linear até  $L = 64$ , mas para valores grandes de  $P_d$  utilizamos redes quadradas com dimensão linear até  $L = 150$ . Não vamos aqui detalhar o método de simulação de Monte Carlo. Os fundamentos desse método podem ser apreciados em diversos livros especializados em simulações. Como referência podemos citar os livros de Newman e Barkema [48], Landau e Binder [49].

A primeira etapa na simulação foi distribuir aleatoriamente a fração selecionada  $P_d$  de sítios inertes na rede. Todas as simulações foram iniciadas com uma fração de sítios vazios igual a  $P_v = 1 - P_d$ . As moléculas de  $\text{CO}$  chegam à superfície catalisadora com uma probabilidade  $y_{\text{CO}}$ , enquanto que as moléculas de  $\text{O}_2$  com uma probabilidade  $(1 - y_{\text{CO}})$ . As regras para a adsorção e reação das espécies são exatamente aquelas do modelo *ZGB* original [17]. A adsorção de moléculas de  $\text{O}_2$  requer a existência de dois sítios adjacentes vazios, enquanto que as moléculas de  $\text{CO}$  requerem apenas um sítio vazio na rede para a sua adsorção. O efeito dos sítios inertes é o de favorecer a adsorção das moléculas de  $\text{CO}$  em relação às moléculas de  $\text{O}_2$ .

Antes de iniciarmos propriamente a simulação precisamos definir a unidade de tempo utilizada para realizá-la. Usualmente definimos uma unidade de tempo de simulação como sendo proporcional ao número de sítios da rede, isto é,  $N = L \times L$ . Esta unidade de tempo é chamada de um passo de Monte Carlo. Isto possibilita que todos os sítios da rede possam ser visitados pelo menos uma vez em uma unidade de tempo. Portanto, um passo elementar na simulação corresponde a um tempo  $\Delta t = \frac{1}{N}$ , onde  $N$  é o número de sítios da rede. Agora, levando em conta a simplicidade do modelo *ZGB* e que sua dinâmica permite que utilizemos uma unidade de tempo semelhante à considerada nas simulações de Monte Carlo em equilíbrio térmico que está baseada no chamado método de Monte Carlo com tempo contínuo [48]. O modelo *ZGB* é um processo de Markov na rede, e os sítios da rede são escolhidos aleatoriamente para a deposição dos elementos da fase gasosa, no caso  $\text{CO}$  ou  $\text{O}_2$ . Neste caso, se o sítio escolhido da rede já está ocupado a adsorção não se efetua. Assim, para evitar este passo que não conduz a nenhuma mudança na configuração

da superfície catalítica, mas que faz parte do processo de reação catalítica de superfície do modelo *ZGB*, redefinimos o tempo de Monte Carlo utilizando os estados que efetivamente têm a possibilidade de produzir alguma alteração na configuração dos sítios ocupados. Assim, um passo de Monte Carlo é definido através do número de sítios vazios que permanecem na rede em cada instante. Desta forma,  $\Delta t = \frac{1}{N_v}$  é a unidade de tempo variável que depende da quantidade de sítios vazios disponíveis na superfície do catalisador. Esta redefinição da unidade de tempo leva a uma eficiência muito grande nas simulações quando esta ocorre para valores de  $y_{CO}$  que levam a um estado estacionário envenenado por **CO** ou **O**. Quando os valores de  $y_{CO}$  levam a um estado estacionário ativo, o tempo gasto na simulação é bem menor que o tempo definido inicialmente, o que torna vantajosa a redefinição do tempo, embora tenhamos de atualizar a lista de sítios vazios a cada passo elementar da simulação.

Em geral, necessitamos de  $5 \times 10^3$  a  $10^4$  passos de Monte Carlo (*MCS*) para atingir o estado estacionário para pequenas e grandes concentrações de sítios inertes, respectivamente. No estado estacionário realizamos médias das concentrações no intervalo de tempo aproximado de  $5 \times 10^3$  *MCS*.

### 3.2.1 Diagrama de fases

Apresentamos inicialmente alguns resultados gerais das simulações para a oxidação do **CO** sobre uma superfície catalítica com uma distribuição aleatória de sítios inertes. Consideramos primeiramente o caso em que a densidade de sítios inertes é igual a  $P_d = 0.1$ . As simulações resultam no diagrama de fases mostrado na figura (3.1). As coberturas são apresentadas normalizadas nos diagramas que obtemos neste capítulo. A fração de uma dada espécie é obtida em relação a  $N_s = N - N_d$ , onde  $N$  é o número de sítios da rede e  $N_d$  é o número de sítios inertes. Assim, vemos na figura (3.1) o comportamento das concentrações de **CO**, **O**, **vazios** e a produção de **CO<sub>2</sub>** quando variamos  $y_{CO}$  para  $P_d = 0.1$ . No ponto indicado por  $y_1$  notamos que o sistema sofre uma transição de uma fase envenenada por **O** para uma fase estacionária ativa. No ponto  $y_2$  a transição é de uma fase envenenada por **CO** para uma fase estacionária ativa. Na fase ativa temos um valor não nulo para a densidade de sítios vazios, e nesta região verificamos que há uma produção de **CO<sub>2</sub>**. O comportamento

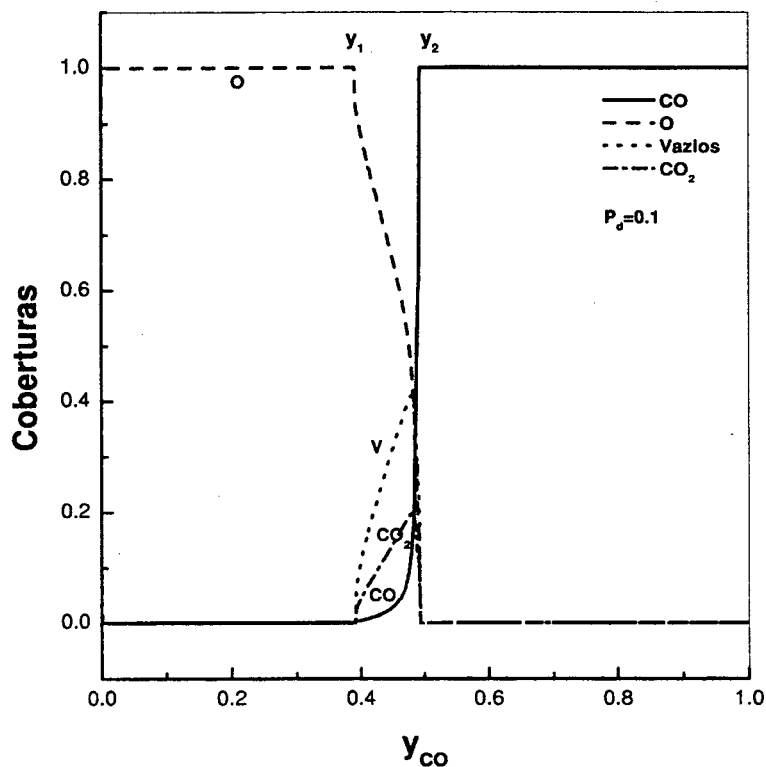


Figura 3.1: Diagrama típico para as coberturas na simulação do modelo *ZGB* com sítios inertes. Temos uma região ativa, uma envenenada por *O* e outra envenenada por *CO*. As espécies estão representadas através da legenda de acordo com a figura.

qualitativo neste diagrama é idêntico àquele do modelo *ZGB* original.

Na figura (3.2) apresentamos os diagramas correspondentes às várias espécies para diversas concentrações de sítios inertes:  $P_d = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$  e  $0.45$ . Percebemos que o ponto da transição da fase envenenada por *O* praticamente não muda até uma concentração de sítios inertes  $P_d \approx 0.2$ , ou seja,  $y_1$  é sistematicamente constante até  $P_d \approx 0.2$ . Quando aumentamos a concentração de sítios inertes além deste valor de  $P_d$  notamos um desvio para a esquerda do ponto de transição, e para valores muito grandes de  $P_d$  observamos um arredondamento na curva da concentração de átomos de *O*, o que dificulta a determinação precisa do ponto de transição. O arredondamento na curva da concentração de átomos de *O* ocorre porque sítios inertes na rede podem formar ilhas que isolam as molé-

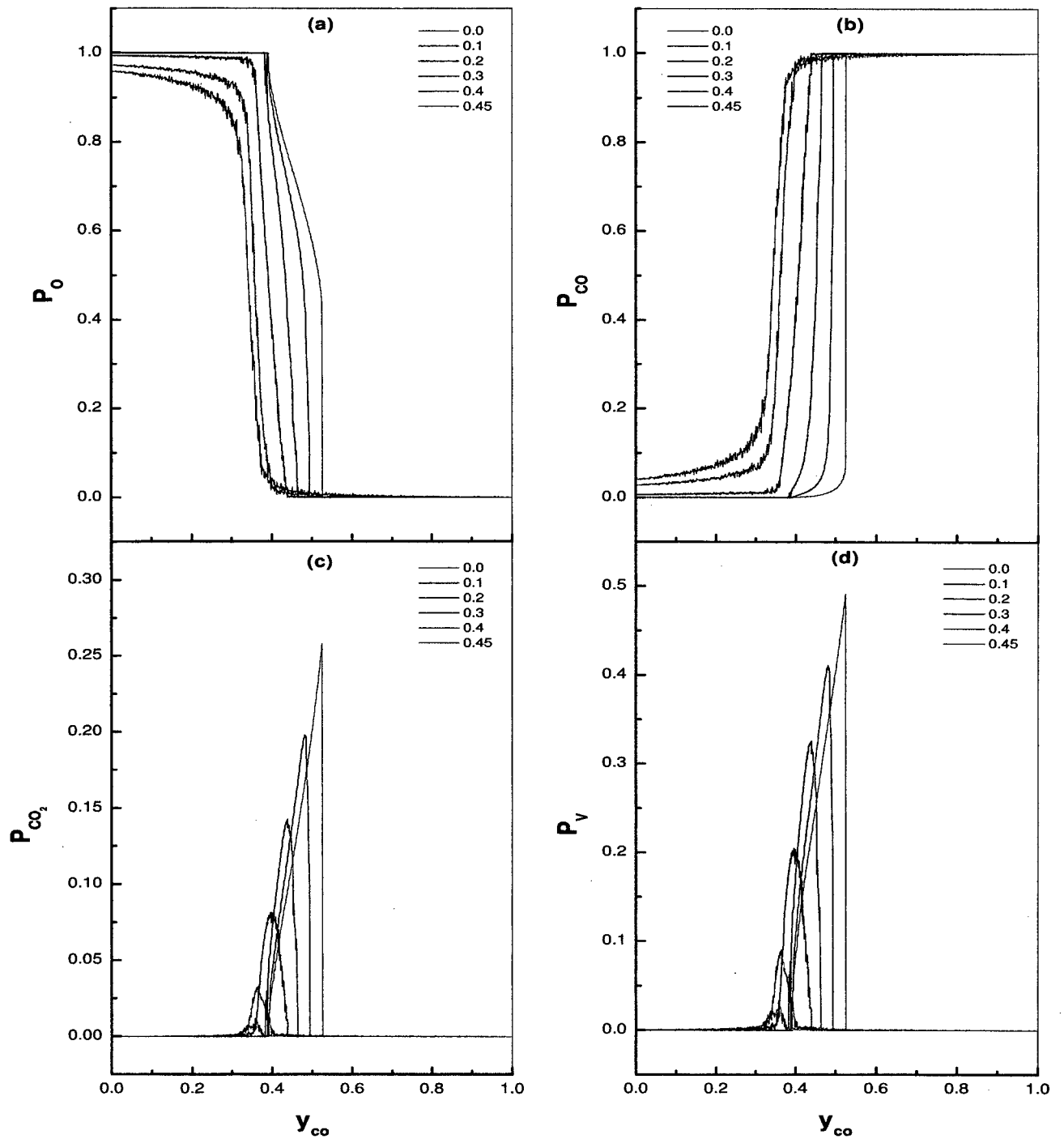


Figura 3.2: Coberturas das espécies para diferentes valores da concentração de sítios inertes. Observamos a presença de regiões ativa ( $P_V \neq 0$ ) e envenenadas por O e CO. As concentrações estão indicadas na legenda das figuras.

culas de  $\text{CO}$ , impedindo que os processos de adsorção e reação continuem. Desta forma a superfície torna-se predominantemente envenenada por átomos de  $\text{O}$ . Porém, isto não implica no desaparecimento da transição contínua, como observamos na figura (3.2-c) existe uma região onde é mantida uma pequena densidade de sítios vazios necessária para que o modelo apresente um estado ativo, e mesmo em alta densidade de sítios inertes percebemos que existem dois pontos de transição. Para baixas densidades de  $P_d$  a presença de moléculas de  $\text{CO}$  em uma fase envenenada por átomos de  $\text{O}$  também ocorre, porém a sua concentração é desprezível. A figura (3.2-b) mostra a curva das densidades de  $\text{CO}$  nas concentrações de sítios inertes indicadas. O ponto de transição da fase envenenada por  $\text{CO}$  para a fase ativa ocorre para valores menores do que aquele obtido no modelo *ZGB* original. Vemos também nas figuras (3.2-c) e (3.2-d) as densidades de sítios vazios  $P_v$  e a produção de  $\text{CO}_2$ , respectivamente. Portanto, a eficiência do catalisador fica reduzida com o aumento da quantidade de sítios inertes na rede. Estes resultados estão em acordo qualitativo com aqueles obtidos na aproximação de pares.

### 3.2.2 Transição de fases de primeira ordem

Vamos agora discutir um pouco mais detalhadamente a natureza dessa transição. Vimos que há duas transições: uma do estado ativo para o estado envenenado predominantemente por  $\text{O}$ , e outra para um estado envenenado predominantemente por  $\text{CO}$ . Na figura (3.3) mostramos o diagrama de fases do modelo no plano  $y_{\text{CO}} \times P_d$ . Este diagrama é similar àquele obtido na aproximação de pares. Contudo, há uma diferença importante entre a linha separando a fase ativa e a envenenada por  $\text{CO}$  nas duas abordagens. Na aproximação de pares a linha de transição é sempre de primeira ordem, porém observamos que nas simulações há uma concentração crítica acima da qual a transição se torna contínua [45].

Realizamos simulações detalhadas para determinar a concentração crítica em que a transição muda para contínua. Verificamos que uma concentração crítica de sítios inertes aparece para  $P_d^c = 0.078$ . Chegamos a este valor observando as curvas de histerese nos gráficos de  $P_{\text{CO}} \times y_{\text{CO}}$  para diferentes valores da concentração  $P_d$ , como pode ser visto na figura (3.4). Para obter essas curvas procedemos como segue: na figura (3.4-a) fixamos a

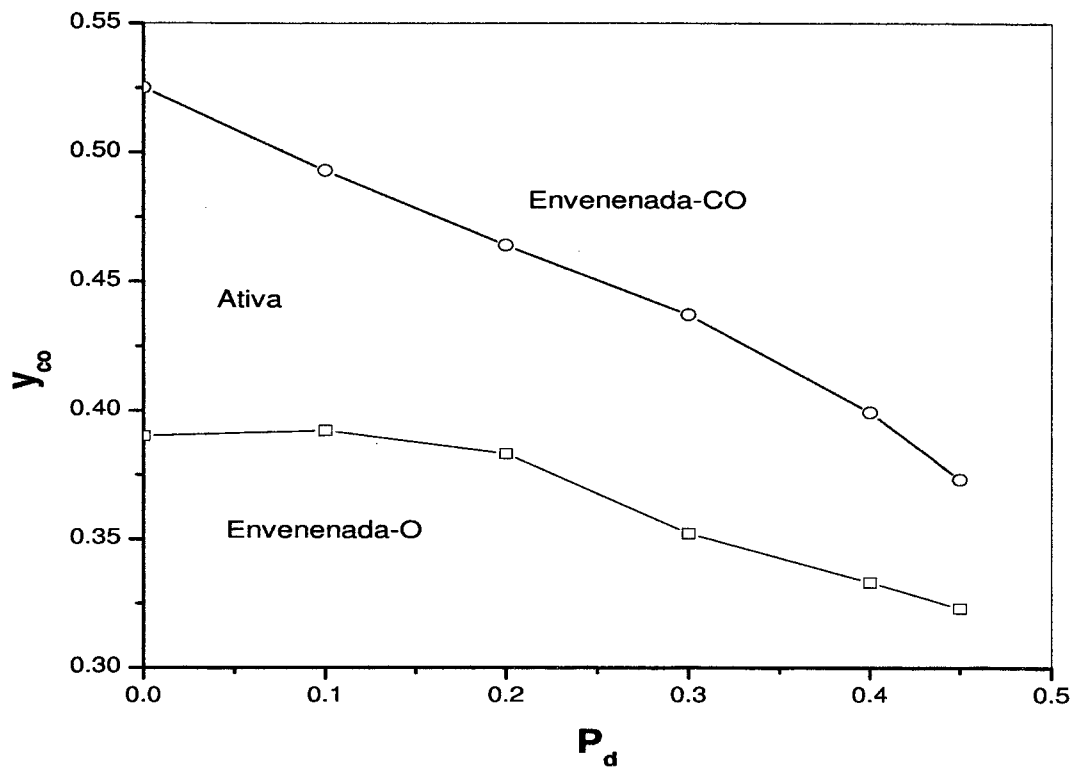


Figura 3.3: Diagrama de fases no plano  $y_{CO} \times P_d$ , obtido através de simulações de Monte Carlo. Observamos uma fase ativa e duas fases envenenadas.

concentração de sítios inertes no valor 0.060 e a curva com quadrados, que é a curva que representa a transição, foi obtida a partir de um estado inicial onde  $P_v = 1 - P_d$ , isto é, com a rede contendo somente sítios vazios e inertes. As curvas representadas por círculos foram determinadas a partir de um estado inicial em que a rede estava quase que totalmente coberta por CO, onde tomamos uma fração de 5% de sítios vazios escolhidos aleatoriamente sobre a rede no instante inicial. Então, claramente observou-se uma curva do tipo histerese para esta concentração de  $P_d$ , o que implica que a transição é do tipo de primeira ordem. Por outro lado, na figura (3.4-d), onde a fração de sítios inertes é  $P_d = 0.080$ , não observamos uma curva de histerese e a transição é contínua. O valor crítico de  $P_d^c = 0.078$  foi obtido pela análise do comportamento destas curvas no intervalo  $0.070 < P_d < 0.080$ .

O procedimento utilizado para caracterizar a transição baseado na construção das



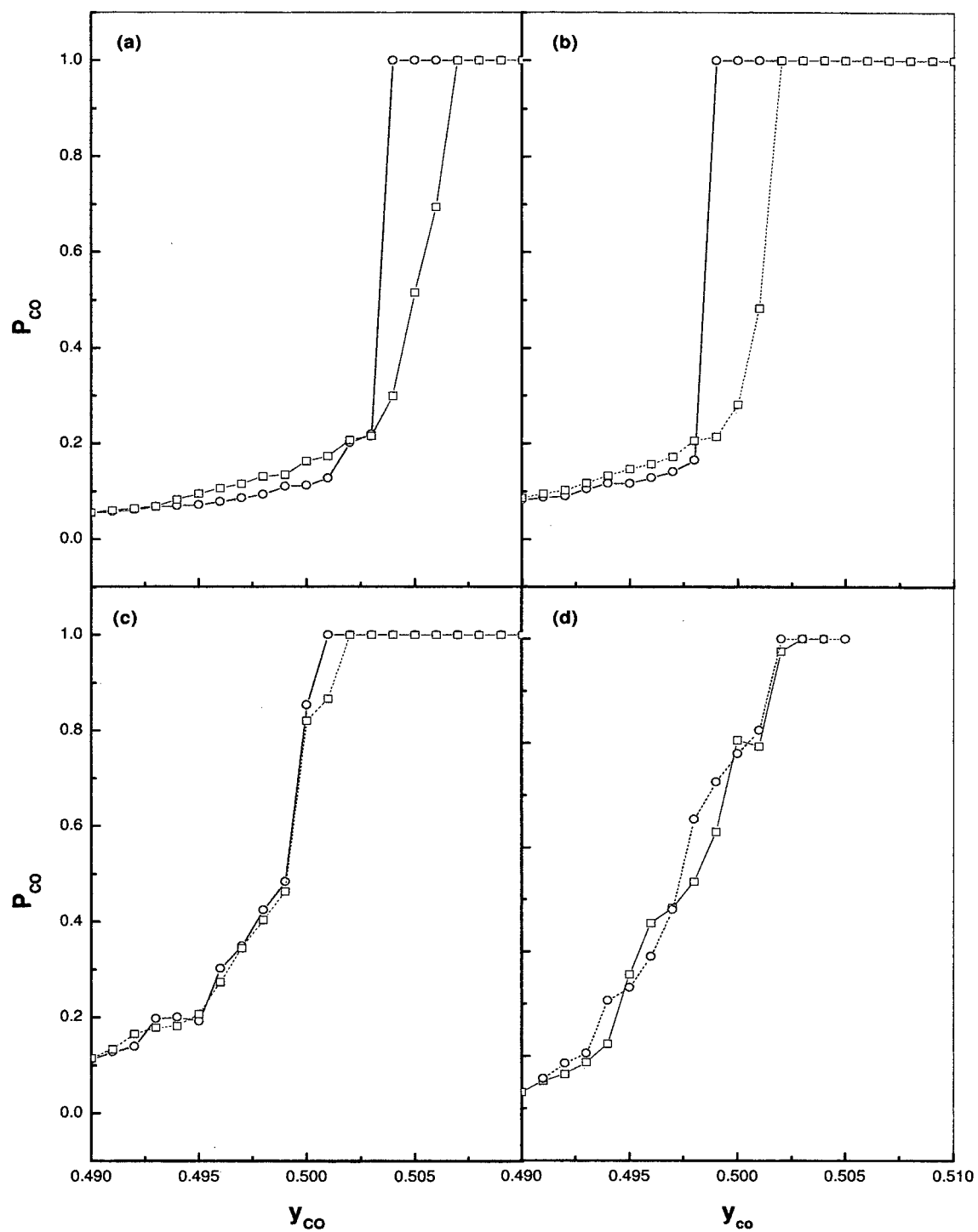


Figura 3.4: Curvas de histerese obtidas para a concentração de CO para alguns valores da concentração de sítios inertes.  $P_d = 0.060$  (a);  $0.070$  (b);  $0.075$  (c); e  $0.080$  (d).

curvas de histerese foi muito útil na determinação do valor de  $P_d^c$  onde ocorre a mudança do tipo de transição de fase. No caso da transição da fase ativa para a fase envenenada por O, verificamos que não há histerese nas curvas de  $P_o$  versus  $y_{CO}$ , pois a transição é sempre contínua para qualquer valor de  $P_d$ . Salientamos que, com as curvas de histerese não se obtém o ponto *spinodal* na simulação do modelo ZGB. Nas aproximações de sítios e pares determinamos o valor de  $y_{CO}$  na transição e no ponto *spinodal* através das condições iniciais utilizadas na solução das equações de evolução temporal. Quando consideramos simulações também podemos determinar o ponto *spinodal* e o da transição, mas o procedimento utilizado é outro, denominado de ensemble de cobertura constante [50]. Esse método foi aplicado com sucesso para explicar a mudança na natureza da transição da fase ativa para a fase envenenada por CO, quando permitimos uma dessorção de CO da rede [19]. Neste caso a simulação é iniciada com uma fração fixa de CO distribuída aleatoriamente na rede. Por exemplo, durante a simulação, sempre que ocorrer uma diminuição na quantidade de moléculas de CO obrigatoriamente deixamos chegar apenas moléculas de CO no processo de adsorção, até que o valor inicial pré-fixado seja reestabelecido. Se a concentração de CO se tornar igual ou superior àquela inicialmente pré-estabelecida, obrigatoriamente deixamos chegar apenas as moléculas de  $O_2$  até atingirmos a concentração de moléculas de CO pré-fixada. Desta forma podemos determinar  $y_{CO}$  para cada concentração pré-fixada de moléculas de CO e para cada valor da concentração de sítios inertes de interesse. Neste método não trabalhamos com uma lista de sítios vazios. Contudo, a separação entre os pontos onde ocorre a transição e a *spinodal* é muito estreita mesmo para  $P_d = 0.0$ . E com o aumento da concentração de sítios inertes esta se torna ainda mais estreita. Para que o procedimento baseado no ensemble de cobertura constante conduza a resultados precisos são necessárias redes muito grandes, com dimensões lineares entre  $L = 512$  e  $L = 1024$ . Redes grandes neste caso são úteis para se eliminar as grandes flutuações que estão presentes em redes pequenas observadas no modelo ZGB. As estimativas que fizemos utilizando redes pequenas (até  $L = 128$ ) confirmam o que dissemos acima, porém não apresentamos os resultados aqui porque eles são apenas qualitativos.

## Capítulo 4

# Comportamento Crítico do Modelo ZGB com Diluição

### 4.1 Introdução

Sistemas que exibem transições de fases de não equilíbrio existem em vários ramos da ciência, e isto tem levado à investigação de alguns modelos que, de um modo geral, evoluem para um estado absorvente. Exemplos simples de sistemas de partículas interagentes, que apresentam transição de fases de não equilíbrio, são aqueles em que a variável de ocupação local pode ter somente dois valores, isto é, o sítio pode estar ou não ocupado por uma partícula, e a evolução temporal se dá de acordo com certas regras microscópicas que dependem dos estados de seus vizinhos. Entre os sistemas de partículas interagentes que mais se tem estudado nos últimos anos citamos o processo de contato [20, 24, 51], o modelo A [52], o modelo ZGB [17], e algumas outras variantes desses modelos que existem na literatura. Esses modelos e seus variantes têm como propriedade característica o fato de pertencerem à mesma classe de universalidade, isto é, pertencem à classe de universalidade da percolação dirigida (*DP*) ou *Reggeon Field Theory (RFT)* [15]. Em particular esses modelos de partículas interagentes têm um parâmetro de ordem escalar, e sofrem uma transição de fases contínua para um único estado absorvente, estão assim na mesma classe de universalidade.

Um modelo que representa um sistema de partículas interagentes, e que neste capítulo investigaremos suas propriedades críticas, é o modelo ZGB que consideramos anteriormente. Como vimos, o modelo proposto por Ziff, Gulari e Barshad apresenta duas

transições de fases, uma contínua para uma concentração baixa de  $\text{CO}$  na fase gasosa, e uma de primeira ordem para uma concentração de  $\text{CO}$  na fase gasosa um pouco mais alta. Esse modelo tem um comportamento crítico de estado estacionário pertencente à mesma classe de universalidade da percolação dirigida ( $DP$ ) [1]. Neste capítulo da Tese investigaremos as propriedades críticas do modelo  $ZGB$  incluindo a diluição de sítios. Como anteriormente, esses sítios estão distribuídos aleatoriamente na rede numa fração predeterminada. Utilizaremos simulações de Monte Carlo para determinar os estados estacionários do processo de oxidação do monóxido de carbono no ponto crítico. Desta forma, pretendemos determinar a dependência dos expoentes críticos com o grau de diluição. Cuidado deve ser tomado aqui no que se refere à utilização de redes pequenas nas simulações. No modelo  $ZGB$  a existência de um estado absorvente sempre leva ao envenenamento da superfície do catalisador para redes finitas. Para evitarmos este problema devemos realizar simulações considerando que o sistema se encontra em um estado quase-estacionário. Por isso, muitas amostras diferentes devem ser consideradas para que os resultados obtidos sejam estatisticamente relevantes. Durante o intervalo de observação do sistema muitas amostras são desprezadas, pois elas se dirigem, devido às flutuações, a um estado estacionário que é irreversível. Na próxima seção, apresentamos algumas idéias baseadas na teoria de escala para os sistemas finitos, o que nos levará à determinação dos expoentes críticos do modelo  $ZGB$ .

## 4.2 Ponto crítico

Widom [5] foi o primeiro a introduzir a idéia da teoria de escala para sistemas termodinâmicos nas vizinhanças de seu ponto crítico. Próximo do ponto crítico, o sistema experimenta flutuações muito intensas em seu parâmetro de ordem que estão fortemente correlacionadas no espaço e no tempo. Em geral, isto é caracterizado dizendo-se que o comprimento de correlação diverge no ponto crítico. A hipótese de Widom é que a equação de estado do sistema é uma função homogênea generalizada de suas variáveis termodinâmicas.

### 4.2.1 Comportamento no estado estacionário

Sabemos que o modelo *ZGB* exibe uma transição de fases contínua para um valor do parâmetro de controle  $y_{CO} \approx 0.3875$ . Nesta transição de fase de não equilíbrio, o sistema passa de um estado ativo para um estado envenenado por átomos de O. Próximo do ponto crítico, as flutuações do parâmetro de ordem, que pode ser definido pela concentração de sítios vazios na rede, tornam-se muito grandes. Vamos assumir que o parâmetro de ordem ( $P_v$ ) desse modelo de não equilíbrio possa ser também descrito por uma função homogênea generalizada das variáveis  $L$  e  $\Delta = y_{CO} - y_1$ , onde  $L$  é uma dimensão linear característica do sistema e  $\Delta$  mede a distância do ponto crítico, sendo  $y_1$  o ponto crítico para um sistema infinito. Podemos escrever que

$$P_v = \lambda P_v(\lambda^u L, \lambda^v \Delta) \quad , \quad (4.1)$$

onde  $\lambda$  é um parâmetro arbitrário e  $u$  e  $v$  são dois expoentes a serem determinados. Como  $\lambda$  é arbitrário, podemos escrevê-lo na forma  $\lambda = L^{-\frac{1}{u}}$ , logo

$$P_v = L^{-\frac{1}{u}} f(\Delta L^{-\frac{v}{u}}) \quad . \quad (4.2)$$

A função  $f(x)$  deve apresentar as seguintes propriedades: no ponto crítico ( $\Delta = 0$ ),  $f(0) \approx 1$ . Próximo do ponto crítico e no limite  $L \rightarrow \infty$ ,  $f(x) \approx x^w$ , onde  $w$  é um expoente a ser determinado. Para o estado estacionário, nas vizinhanças do ponto crítico,  $\Delta \ll 1$ , ( $L \rightarrow \infty$ ), temos que  $P_v \approx \Delta^\beta$ , onde  $\beta$  é o expoente crítico associado ao parâmetro de ordem. A densidade de sítios vazios no sistema indica se ele está em uma fase estacionária ativa ( $P_v > 0$ ), ou em uma fase absorvente ( $P_v = 0$ ). Desta forma  $\Delta^\beta \approx L^{-\frac{1}{u}} (\Delta L^{-\frac{v}{u}})^w$ , e daí tiramos que  $w = \beta$  e  $v = -\frac{1}{w}$ . Além disso, no limite  $\Delta \rightarrow 0$ ,  $f(0) \approx 1$ , e esperamos que

$$P_v \approx L^{-\frac{1}{u}} \approx \xi^{-\frac{1}{u}} \quad , \quad (4.3)$$

pois o comprimento de correlação torna-se do tamanho do sistema. No limite de um sistema infinito, o comprimento de correlação diverge como  $\xi \sim \Delta^{-\nu_\perp}$ , o que define o expoente crítico associado ao comprimento de correlação espacial. Logo  $\frac{1}{u} = \frac{\beta}{\nu_\perp}$ . Reunindo-se todas essas observações, obtemos a seguinte relação de escala para o comportamento estacionário

do parâmetro de ordem:

$$P_v \sim L^{-\frac{\beta}{\nu_{\perp}}} f\left(\Delta L^{\frac{1}{\nu_{\perp}}}\right) . \quad (4.4)$$

O tempo de relaxação ( $\tau$ ), que é o tempo característico que o sistema leva para atingir o estado estacionário, também diverge no ponto crítico, como segue:

$$\tau \propto |y_{CO} - y_c|^{-\nu_{\parallel}} ,$$

onde  $\nu_{\parallel}$  é o expoente crítico associado ao tempo de relaxação. Isto quer dizer que no ponto crítico o sistema gastaria um tempo infinito para atingir o estado estacionário devido às grandes flutuações do parâmetro de ordem  $P_v$ , características do ponto crítico.

#### 4.2.2 Efeitos de escala de tamanho finito

Em um sistema finito, o comprimento de correlação não pode ser infinito, pois fica limitado pela extensão linear do sistema  $L$ . As singularidades que caracterizam transições de fase e pontos críticos surgem somente no limite  $L \rightarrow \infty$ . No caso de sistemas finitos estas singularidades são arredondadas em uma região delimitada por  $\xi \geq L$ , onde  $\xi$  é o comprimento de correlação no limite de tamanho infinito [53].

Quando fazemos simulações no modelo *ZGB* utilizamos redes finitas, e assim esperamos que efeitos de tamanho finito se tornem relevantes próximo ao ponto crítico, quando o comprimento de correlação  $\xi \approx L$ . Então, de acordo com a hipótese de escala de tamanho finito [53, 54], várias quantidades dependem do tamanho do sistema através da razão  $\frac{L}{\xi}$  ou, de modo equivalente, através da variável  $\Delta L^{1/\nu_{\perp}}$ , onde  $\Delta \equiv |y_{CO} - y_1|$ . No caso do parâmetro de ordem, que é a densidade de sítios vazios no modelo *ZGB*, como vimos, isto pode ser escrito na forma

$$P_v(\Delta, L) \propto L^{-\beta/\nu_{\perp}} f(\Delta L^{1/\nu_{\perp}}) , \quad (4.5)$$

onde necessariamente  $f(x) \propto x^{\beta}$  para  $x \rightarrow \infty$ . No ponto crítico,  $\Delta = 0$ , temos que

$$P_v(0, L) \propto L^{-\beta/\nu_{\perp}} . \quad (4.6)$$

Desta forma, construindo-se gráficos log – log da densidade de sítios vazios no estado estacionário em função do tamanho do sistema podemos localizar o ponto crítico. Isto é devido

ao comportamento de lei de potência exibido pela equação (4.6) no ponto crítico. Para valores de  $y_{CO}$  fora do ponto crítico esses gráficos deixam de ser linhas retas. Portanto, esses gráficos  $\log - \log$ , além de permitirem a localização do ponto crítico, nos dão também informações acerca da razão  $\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$ .

### 4.3 Momentos do parâmetro de ordem

Além de caracterizarmos o comportamento crítico do modelo *ZGB* com base na relação de escala vista anteriormente para o parâmetro de ordem, também podemos determinar os momentos de maior ordem deste parâmetro de ordem. Através do cálculo desses momentos e de suas respectivas razões nas vizinhanças do ponto crítico, poderemos determinar o efeito da diluição de sítios sobre o comportamento crítico do modelo *ZGB*. Portanto, a determinação da classe de universalidade do modelo *ZGB* diluído será feita com base na relação de escala apropriada ao seu parâmetro de ordem, bem como através das razões entre seus momentos nas vizinhanças do ponto crítico e nos estados estacionários do modelo.

Convém mencionarmos aqui o caso de sistemas de *spins* em equilíbrio, onde a magnetização pode assumir tanto valores positivos quanto negativos (simetria *up-down*) com igual probabilidade. Neste caso, as expressões representando os cumulantes ficam bastante simplificadas, pois precisamos considerar apenas os momentos de ordem par, já que os de ordem ímpar, devido à simetria, são nulos. Um exemplo de cumulante desse tipo é o chamado cumulante de Binder de quarta ordem [55], expresso como:

$$Q_4 = 1 - \frac{\langle \rho^4 \rangle}{3 \langle \rho^2 \rangle^2} \quad , \quad (4.7)$$

com  $\rho$  representando o parâmetro de ordem.

Entretanto, quando consideramos o modelo *ZGB* não mais existe a simetria mencionada acima. Os estados do modelo são descritos pela ocupação dos sítios na rede, isto é, as variáveis de sítio são ou zero ou um. Neste caso, devemos calcular os cumulantes levando-se em consideração tanto os momentos ímpares quanto os pares.

Uma das maneiras de obtermos as expressões dos cumulantes consiste em expan-

dir um valor médio genérico, que podemos expressar na forma  $\langle e^x \rangle$ . Em nosso modelo  $x$  representa a fração de sítios vazios na rede,  $P_v$ . Até quarta ordem esta expansão é dada por:

$$\langle e^{P_v} \rangle = 1 + \langle P_v \rangle + \frac{1}{2} \langle P_v^2 \rangle + \frac{1}{6} \langle P_v^3 \rangle + \frac{1}{24} \langle P_v^4 \rangle + \dots \quad (4.8)$$

O logaritmo desta expressão pode ser escrito como:

$$\ln \{ \langle e^{P_v} \rangle \} = \ln \left\{ 1 + \langle P_v \rangle + \frac{1}{2} \langle P_v^2 \rangle + \frac{1}{6} \langle P_v^3 \rangle + \frac{1}{24} \langle P_v^4 \rangle + \dots \right\} \quad (4.9)$$

Expandindo-se também a equação acima até quarta ordem, obtemos:

$$\begin{aligned} \ln \{ \langle e^{P_v} \rangle \} &= \langle P_v \rangle + \frac{1}{2} \langle P_v^2 \rangle + \frac{1}{6} \langle P_v^3 \rangle + \frac{1}{24} \langle P_v^4 \rangle + \dots \\ &\quad - \frac{1}{2} \left\{ \langle P_v \rangle + \frac{1}{2} \langle P_v^2 \rangle + \frac{1}{6} \langle P_v^3 \rangle + \frac{1}{24} \langle P_v^4 \rangle + \dots \right\}^2 + \\ &\quad \frac{1}{3} \left\{ \langle P_v \rangle + \frac{1}{2} \langle P_v^2 \rangle + \frac{1}{6} \langle P_v^3 \rangle + \frac{1}{24} \langle P_v^4 \rangle + \dots \right\}^3 - \frac{1}{4} \langle P_v \rangle^4 + \dots, \end{aligned} \quad (4.10)$$

ou ainda,

$$\ln \{ \langle e^{P_v} \rangle \} = \langle P_v \rangle + \frac{1}{2} Q_2 + \frac{1}{6} Q_3 + \frac{1}{24} Q_4 + \dots \quad (4.11)$$

onde definimos que:

$$Q_2 = \langle P_v^2 \rangle - \langle P_v \rangle^2 = \langle (P_v - \langle P_v \rangle)^2 \rangle \quad (4.12)$$

$$Q_3 = \langle P_v^3 \rangle - 3 \langle P_v \rangle \langle P_v^2 \rangle + 2 \langle P_v \rangle^3 = \langle (P_v - \langle P_v \rangle)^3 \rangle \quad (4.13)$$

$$Q_4 = \langle P_v^4 \rangle - 4 \langle P_v \rangle \langle P_v^3 \rangle - 3 \langle P_v^2 \rangle^2 + 12 \langle P_v \rangle^2 \langle P_v^2 \rangle - 6 \langle P_v \rangle^4 \quad (4.14)$$

Podemos escrever ainda que:

$$Q_4 = -3Q_2^2 \left( 1 - \frac{\langle (P_v - \langle P_v \rangle)^4 \rangle}{3(Q_2)^2} \right) \quad (4.15)$$

Representando os momentos até quarta ordem por  $m_k = \langle P_v^k \rangle$ ,  $k = 1, 2, 3, 4$ , podemos escrever algumas relações entre esses momentos que são apresentadas a seguir:

$$Q_2 = m_2 - m_1^2 \quad (4.16)$$



$$Q_4 = m_4 - 4m_1m_3 - 3m_2^2 + 12m_2m_1^2 - 6m_1^4, \quad (4.17)$$

$$R_1 = \frac{Q_2}{m_1^2}, \quad (4.18)$$

$$R_2 = \frac{m_4}{m_2^2}, \quad (4.19)$$

$$R_3 = \frac{m_3}{m_1^3}, \quad (4.20)$$

$$R_4 = \frac{m_3}{m_1m_1^2}, \quad (4.21)$$

$$R_5 = \frac{m_2}{m_1^2}, \quad (4.22)$$

$$R_6 = -\frac{Q_4}{3(Q_2)^2}. \quad (4.23)$$

Nas equações acima os  $R_i$  representam razões entre momentos. A razão  $R_6$  coincide com o cumulante de Binder de quarta ordem quando momentos de ordem ímpar são desprezados.

Argumentos de escala podem ser considerados também para os cumulantes e suas respectivas razões. Vimos que a partir da hipótese de escala de tamanho finito, para  $L$  grande e  $\Delta = |y_{CO} - y_1|$  pequeno, o parâmetro de ordem associado ao estado quase-estacionário pode ser descrito pela equação

$$m_1(\Delta, L) \propto L^{-\beta/\nu_\perp} f(\Delta L^{1/\nu_\perp}), \quad (4.24)$$

onde a função de escala  $f(x) \propto x^\beta$  para valores grandes de  $x$ . No ponto crítico podemos escrever que

$$m_1(0, L) \propto L^{-\beta/\nu_\perp}. \quad (4.25)$$

Para o cálculo dos momentos de maior ordem é interessante introduzir uma distribuição de probabilidade  $\mathbf{P}(\mathbf{P}_v, L)$  para a densidade de sítios vazios no ponto crítico [1]. Assim, o  $k$ -ésimo momento do parâmetro de ordem pode ser determinado por

$$m_k = \int_0^1 P_v^k \mathbf{P}(\mathbf{P}_v, L) dP_v = I_k L^{-\frac{k\beta}{\nu_\perp}}, \quad (4.26)$$

onde  $I_k$  é independente de  $L$  para valores grandes dessa variável. Portanto, nesse limite, podemos determinar algumas razões entre as potências desses momentos. Assim, no ponto crítico, esperamos que

$$\frac{m_k^r}{m_1^s} \propto L^{-\frac{\beta}{\nu_\perp}(kr - ls)}. \quad (4.27)$$

Quando  $kr = ls$  esta razão torna-se independente de  $L$  no ponto crítico. Portanto, esperamos que gráficos destas razões, ou combinações delas, em função de  $y_{CO}$ , devam se interceptar no ponto crítico para qualquer valor de  $L$ .

#### 4.4 Simulações e resultados

As simulações seguem os mesmos passos delineados no capítulo 3. O que diferencia o procedimento aqui é o fato de considerarmos médias da densidade de sítios vazios e de seus momentos em um estado quase-estacionário. As médias são calculadas levando-se em conta apenas as simulações que não atingem o estado absorvente no tempo de simulação estipulado. Para se determinar este estado quase-estacionário devemos olhar para a evolução temporal da densidade de sítios vazios, partindo de uma condição inicial com a rede vazia. Devido às flutuações do parâmetro de ordem nas vizinhanças do ponto crítico, qualquer sistema finito, cedo ou tarde, entrará em um estado absorvente. Por isso, a determinação do tempo de relaxação e o intervalo no qual são feitas as medidas dependem bastante do tamanho do sistema em consideração. A dimensão linear das redes utilizadas varia desde  $L = 20$  até  $70$ . Consideramos os seguintes valores para as concentrações de sítios diluídos na rede:  $0, 1, 3, 5, 7, 10, 15$  e  $20\%$ .

Inicialmente procuramos localizar o ponto crítico da transição para cada uma das concentrações de sítios inertes em análise. Para isso examinamos o estado estacionário para a densidade de sítios vazios,  $m_1$ , para diferentes tamanhos de rede. Por exemplo, para a rede de tamanho linear  $L = 20$ , utilizamos  $5.0 \times 10^4$  amostras independentes e consideramos um intervalo de tempo entre  $200$  e  $500$  MCS onde as amostras exibem claramente um comportamento de estado quase-estacionário. Por outro lado, para a rede de maior tamanho linear,  $L = 70$ , utilizamos  $1.0 \times 10^4$  amostras, e o intervalo de tempo para que as amostras exibam um comportamento de estado quase-estacionário ocorre entre  $2450$  e  $5100$  MCS. Esses tempos foram escolhidos de tal maneira que nem todas as amostras entrassem em seu estado absorvente ao final do tempo estipulado como sendo o máximo para a simulação. Quando o sistema entra no estado absorvente, as regras de evolução dinâmica do modelo não permitem que ele saia mais desse estado. Para os modelos de rede com diluição, cada

amostra apresenta uma distribuição aleatória de sítios diluídos distinta das outras. Este fato permite dizer que, se deixarmos o sistema evoluir durante um tempo suficientemente longo, ele entrará em um estado absorvente, e esse estado será diferente para cada uma das distribuições de sítios diluídos considerados para cada amostra. Isso ocorre porque a presença de sítios diluídos na rede pode manter uma pequena fração diferente de zero de moléculas de CO que varia de uma amostra para outra em um estado absorvente, na presença de uma fração grande de sítios ocupados por O.

A determinação do ponto crítico foi realizada tomando-se a média das densidades de sítios vazios das amostras que sobrevivem até o tempo máximo de simulação estabelecido para cada tamanho de rede. Assim, a partir da equação (4.6), onde  $P_v(0, L) = m_1$ , podemos construir gráficos  $\log - \log$  de  $m_1 \times L$ , e o ponto crítico é determinado através da curva que não apresenta desvio de uma reta, isto é, obtemos um comportamento de lei de potência nesse ponto. Nas figuras (4.1) e (4.2) mostramos as curvas referentes às concentrações de sítios diluídos 0.03, 0.05, 0.10 e 0.15. Através das melhores retas determinadas a partir dessas figuras, podemos localizar o ponto crítico da transição. Na tabela (4.1) apresentamos os valores obtidos para essas quatro concentrações, bem como para as outras que estão sendo consideradas neste capítulo.

Tabela 4.1: Ponto crítico ( $y_c$ ) e razão entre expoentes críticos  $\left(\frac{\beta}{\nu_\perp}\right)$  em função da diluição de sítios.

Concentração em %	$y_c$	$\frac{\beta}{\nu_\perp}$
0	0.3875(2)	0.803(3)
1	0.3875(3)	0.805(6)
3	0.3875(4)	0.802(7)
5	0.3875(4)	0.800(10)
7	0.3870(10)	0.809(8)
10	0.3865(3)	0.800(5)
15	0.3842(5)	0.800(10)
20	0.3790(10)	0.783(16)

A razão  $\frac{\beta}{\nu_\perp}$  foi obtida calculando-se a inclinação da melhor reta no ponto crítico.

Com os dados da tabela (4.1) vemos que o ponto crítico não se altera apreciavelmente até uma

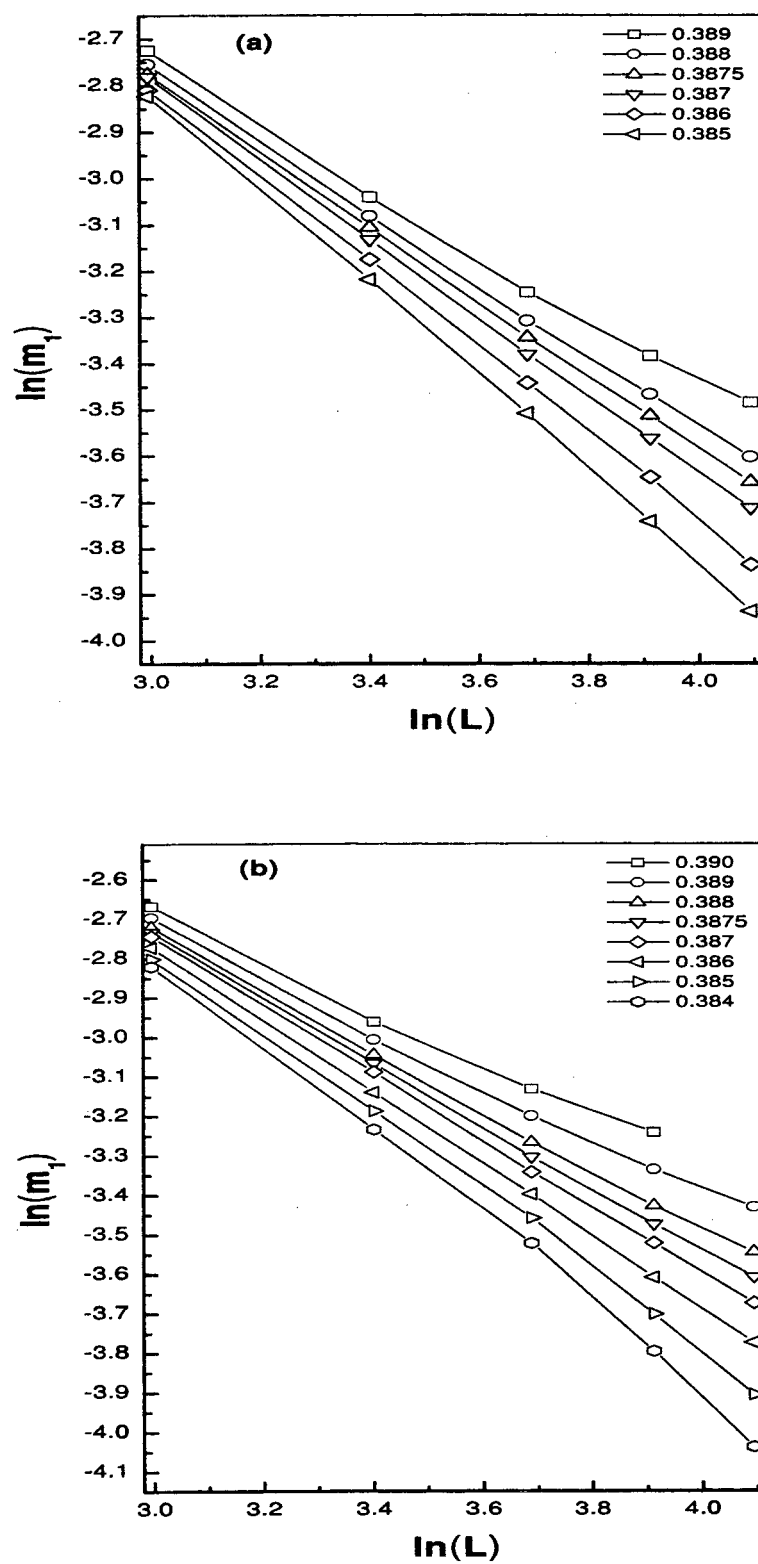


Figura 4.1: Gráfico utilizado para localizar o ponto crítico nas concentrações de sítios diluídos 3% (a) e 5% (b).

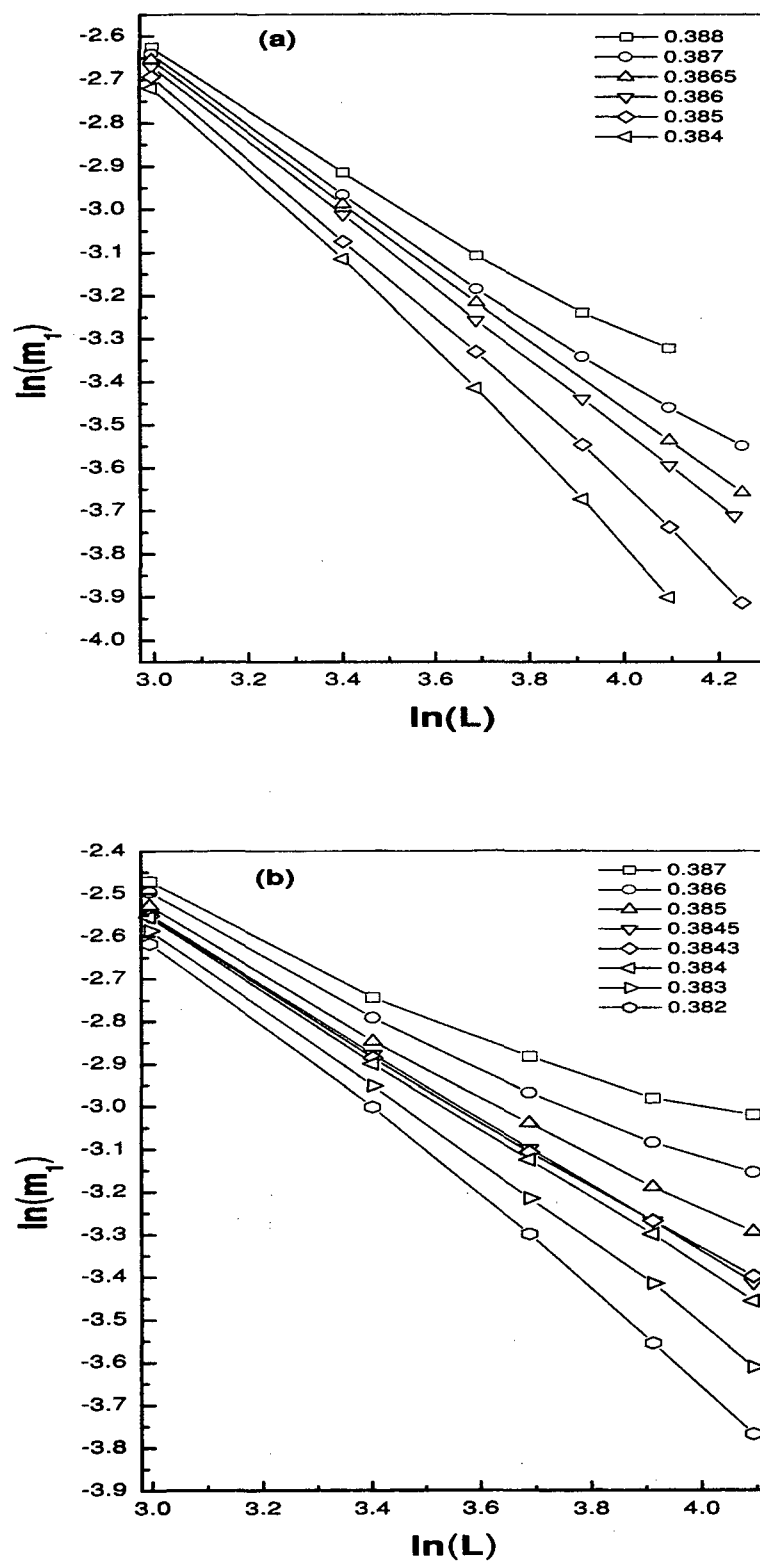


Figura 4.2: Gráfico utilizado para localizar o ponto crítico nas concentrações de sítios diluídos 10% (a) e 15% (b).

diluição de sítios de aproximadamente 10% dos sítios da rede. Quando a diluição está acima de 10% o desvio para valores menores de  $y_{CO}$  no ponto crítico se torna mais significativo.

O gráfico da diluição  $x \times y_c$  pode ser visto na figura (4.3-a). Os círculos são os pontos obtidos através das simulações e a linha cheia são os resultados da solução das equações de evolução na aproximação de pares. Essas duas curvas têm o mesmo comportamento até aproximadamente 10% da concentração de sítios inertes. A partir desse ponto elas se afastam cada vez mais, e assim os dois métodos apresentam resultados muito diferentes para grandes diluições de sítios. Isto pode ser confirmado calculando-se a razão entre os valores de  $y_{CO}$  no ponto crítico para o modelo diluído nas concentrações de interesse e para o modelo sem diluição,  $y_c(x)/y_c(0)$ , onde  $x$  representa a concentração de sítios inertes, figura (4.3-b). Com relação aos valores obtidos para a razão entre os expoentes  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$ , vemos que são praticamente os mesmos para todas as concentrações de sítios diluídos e concordam com o valor previsto pela percolação dirigida em  $(2 + 1)$  dimensões dentro das estimativas de erro, conforme podemos ver na figura (4.3-c) determinam o valor  $\frac{\beta}{\nu_{\perp}} = 0.795 \pm 0.003$ . Portanto, a presença de sítios diluídos na rede, quando consideramos os estados estacionários do modelo, não altera a razão entre os expoentes críticos  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$  que é a mesma observada no caso não diluído [1, 56].

Além da determinação do ponto crítico em função da concentração de sítios diluídos na rede e da razão  $\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$  entre os expoentes críticos estáticos, podemos também investigar os momentos do parâmetro de ordem no ponto crítico em função da concentração dos sítios inertes. As figuras (4.4) e (4.5) mostram as razões desses momentos em função de  $y_{CO}$  para uma concentração de sítios inertes igual a 10%. Os  $R_i$  são aqueles obtidos através das equações (4.18) a (4.23). Assim, a condição expressa pela equação (4.27) se verifica no cruzamento das linhas no ponto crítico, para diferentes tamanhos de rede.

O comportamento mais detalhado da razão entre momentos está mostrado nas figuras (4.6) e (4.7). As figuras (4.6-a) e (4.7-a) exibem o comportamento de uma das razões selecionadas ( $R_5$ ) em torno do ponto crítico para as diluições de 5% e 15%, respectivamente. O ponto crítico nesses casos está representado na região central dessas figuras, onde as curvas se aproximam de retas paralelas ao eixo representado por  $L$ . Comportamento semelhante

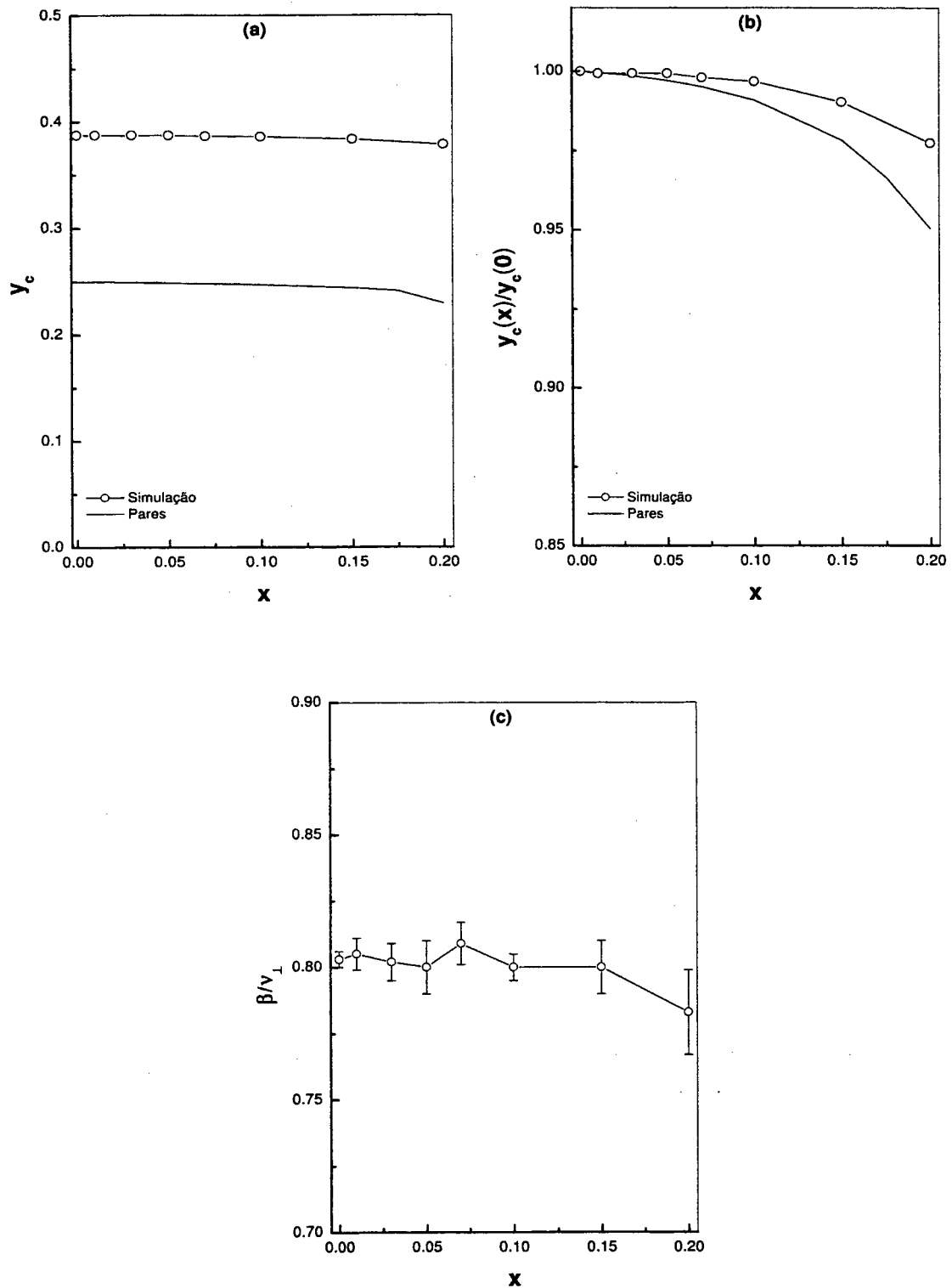


Figura 4.3: (a) Ponto crítico da transição contínua em função da concentração de sítios inertes ( $x$ ) na aproximação de pares (linha cheia) e simulação (círculo); (b) Comparação entre a aproximação de pares e simulação através da razão  $\frac{y_c(x)}{y_c(0)}$ ; (c) Razão  $\frac{\beta}{v_{\perp}}$  obtida a partir das simulações.

é seguido pelas outras razões e para outras diluições. Para valores de  $y_{CO}$  maiores que o do ponto crítico, isto é, para valores de  $y_{CO}$  que determinam uma fase ativa no estado estacionário, existe um desvio para baixo quando  $L$  cresce. Quando consideramos valores de  $y_{CO}$  menores que aqueles do ponto crítico, isto é, quando o sistema apresenta como estado estacionário um estado absorvente por  $O$ , as curvas são desviadas para cima.

As razões  $R_i$ , no ponto crítico, foram determinadas fazendo-se uma extrapolação linear para  $L \rightarrow \infty$ . As figuras (4.6-b) e (4.7-b) mostram que essas razões são praticamente independentes de  $L$  no ponto crítico. Os valores dessas razões quando  $L \rightarrow \infty$  são apresentados na tabela (4.2) no intervalo desde 0.0 até 0.2 para a concentração de sítios inertes. Analisando os dados da tabela (4.2), percebemos que até uma diluição de sítios de aproximadamente 10%, cada uma dessas razões  $R_i$  para o modelo proposto apresenta aproximadamente o mesmo valor, independentemente de  $L$ . Porém, quando consideramos

Tabela 4.2: Tabela com os resultados das razões de momentos e resultados obtidos para o processo de contato [57] e processo de contato de pares [58] quando  $L \rightarrow \infty$ .

Diluição $L \rightarrow \infty$	$y_c$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$R_5$	$R_6$
0.00	0.3875(2)	0.292(1)	2.064(7)	1.979(5)	1.532(3)	1.292(2)	-0.089(5)
0.01	0.3875(3)	0.293(2)	2.066(9)	1.984(9)	1.534(4)	1.29(6)	-0.074(4)
0.03	0.3875(4)	0.290(3)	2.040(20)	1.970(10)	1.546(3)	1.290(3)	-0.071(7)
0.05	0.3875(4)	0.296(2)	2.060(10)	1.990(10)	1.536(5)	1.296(2)	-0.063(8)
0.07	0.3870(10)	0.307(4)	2.090(10)	2.030(20)	1.551(6)	1.307(4)	-0.071(9)
0.10	0.3865(3)	0.311(2)	2.072(4)	2.034(5)	1.551(1)	1.311(2)	-0.068(3)
0.15	0.3842(5)	0.325(9)	2.086(4)	2.070(10)	1.566(7)	1.325(3)	-0.011(16)
0.20	0.3790(10)	0.352(4)	2.140(10)	2.165(4)	1.602(3)	1.352(6)	-0.036(14)
CP Pares [58]	—	—	2.07(1)	2.067(9)	1.56(1)	1.323(3)	—
CP [57]	—	—	2.093(8)	2.080(1)	1.569(1)	1.326(1)	—

as concentrações de sítios de 15% e 20%, notamos um desvio em relação aos valores obtidos em concentrações menores. Acreditamos que esse maior desvio observado para mais altas concentrações seja em parte devido aos efeitos de tamanho finito. Para essas concentrações deveríamos realizar as simulações em redes maiores e tomar um número muito grande de amostras independentes. Entretanto, o custo computacional é de fato muito alto para se implementar essas modificações com os equipamentos (microcomputadores) dos quais dispomos. Por outro lado, esse desvio pode também ser atribuído ao fato de que os sistemas



fortemente diluídos não pertençam mais à classe de universalidade da percolação dirigida. Adiante retornaremos a essa questão.

Ainda na tabela (4.2) mostramos também os resultados obtidos por Dickman e Leal da Silva para o processo de contato [57] e o processo de contato de pares [58] quando  $L \rightarrow \infty$ . Notamos que o modelo que estamos considerando possui a mesma razão entre momentos do parâmetro de ordem e a mesma razão entre os expoentes  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$  que o processo de contato e o processo de contato de pares, o que leva a crer que eles deveriam pertencer à mesma classe de universalidade da percolação dirigida em  $(2 + 1)$  dimensões.

Porém, quando fazemos o colapso dos dados no ponto crítico somos surpreendidos com fato de que apesar da razão  $\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$  ser aproximadamente a mesma para todas as concentrações de sítios inertes, os expoentes individuais  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$  são diferentes daqueles obtidos no caso em que o sistema não apresenta diluição. No caso puro os expoentes críticos  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$  que obtivemos estão muito próximos daqueles conhecidos da *DP*. Entretanto, com o aumento da diluição, tanto  $\beta$  quanto  $\nu_{\perp}$  crescem e não mais representam valores dentro da classe de universalidade da percolação dirigida ( $\beta = 0.584(4)$  e  $\nu_{\perp} = 0.734(4)$ ). Os valores dos expoentes  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$  no intervalo de concentração de diluição desde 0 até 0.2 estão na tabela (4.3).

Tabela 4.3: Tabela com os pontos críticos, as razões  $\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$  e os expoentes  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$  separadamente, em função da concentração de sítios inertes.

Diluição em %	$y_{CO}$	$\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$	$\nu_{\perp}$	$\beta$
0	0.3875	0.803(3)	0.740(5)	0.594(9)
1	0.3875	0.805(6)	0.780(6)	0.628(10)
3	0.3875	0.802(7)	0.790(8)	0.634(12)
5	0.3875	0.800(10)	0.830(9)	0.664(15)
7	0.3870	0.809(8)	0.865(8)	0.700(11)
10	0.3865	0.800(5)	0.879(7)	0.703(10)
15	0.3842	0.800(10)	0.920(6)	0.736(9)
20	0.3790	0.783(16)	0.990(7)	0.775(11)

O colapso dos dados está representado na figura (4.8) para as concentrações de sítios inertes 0 em (a), 0.01 em (b) e 0.2 em (c). A curva passando entre os pontos está sendo utilizada apenas para a visualização do colapso dos dados. Para obtermos o colapso

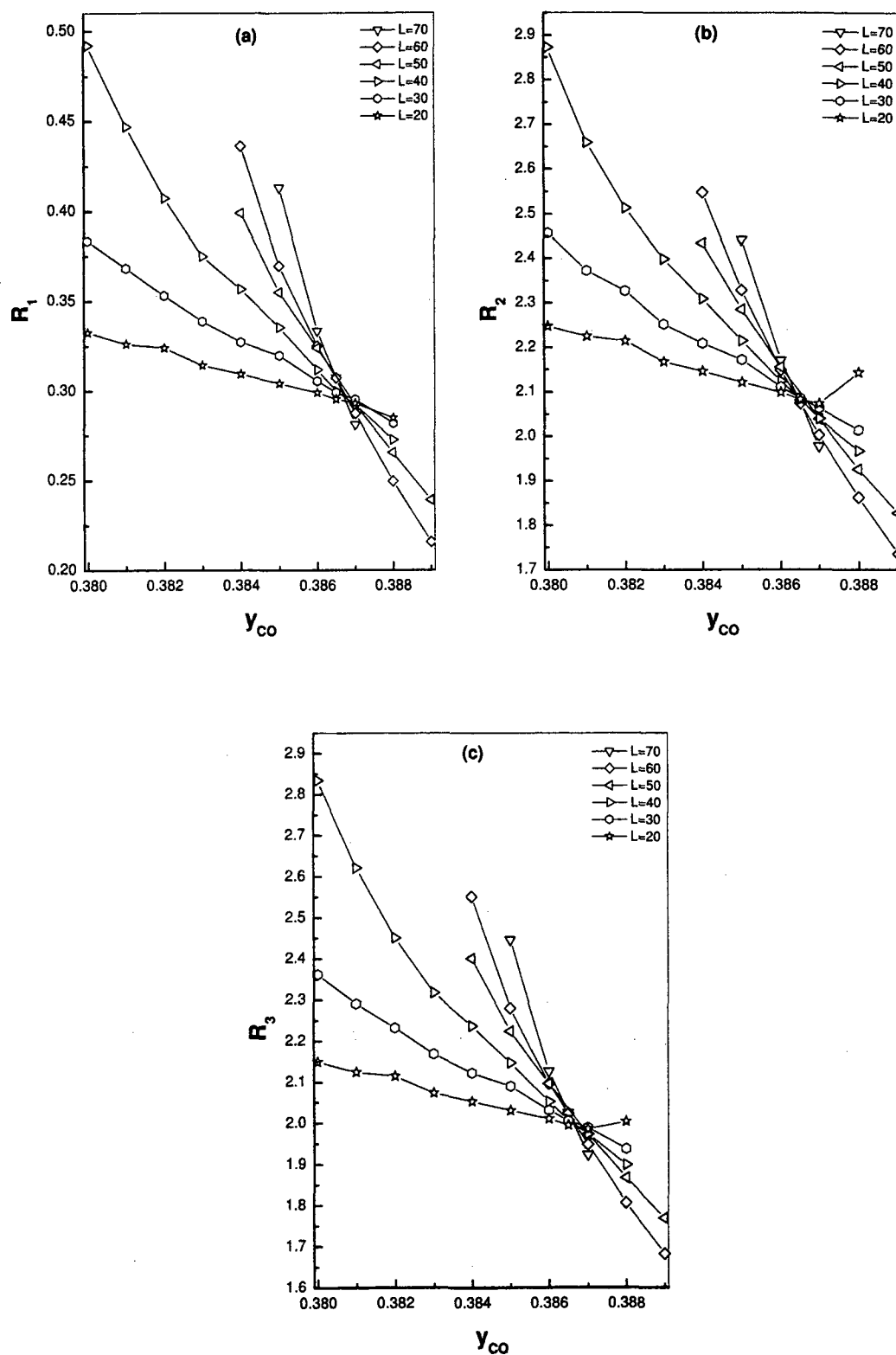


Figura 4.4: Razões (a)  $R_1$ , (b)  $R_2$  e (c)  $R_3$ , em função de  $y_{CO}$  para uma concentração de 10% de sítios inertes.

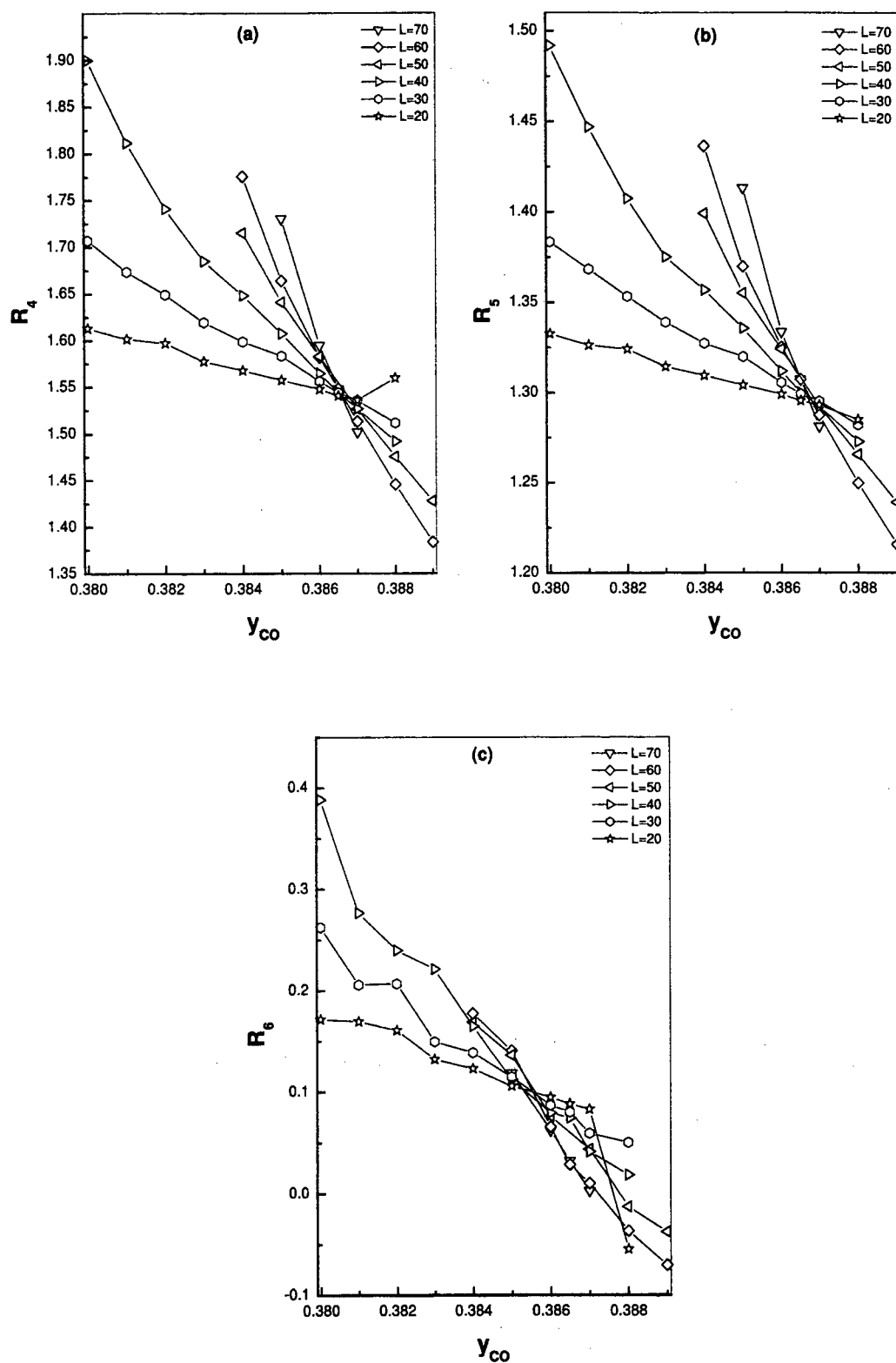


Figura 4.5: Razões (a)  $R_4$ , (b)  $R_5$  e (c)  $R_6$ , em função de  $y_{CO}$  para uma concentração de 10% de sítios inertes.

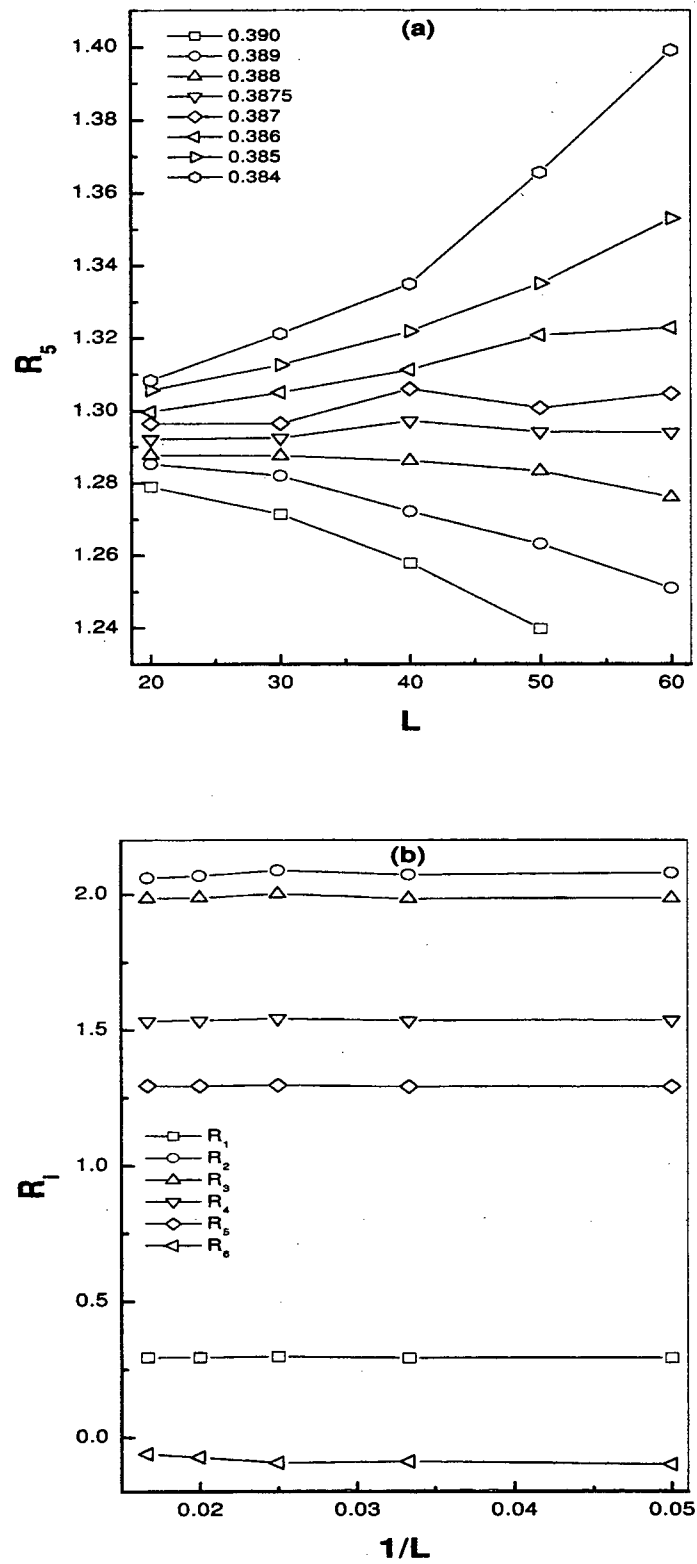


Figura 4.6: A figura (a) mostra o comportamento próximo do ponto crítico da razão  $R_5$  e em (b) as razões  $R_i$  ( $i = 1$  a 6) calculadas no ponto crítico para uma diluição de 5%.

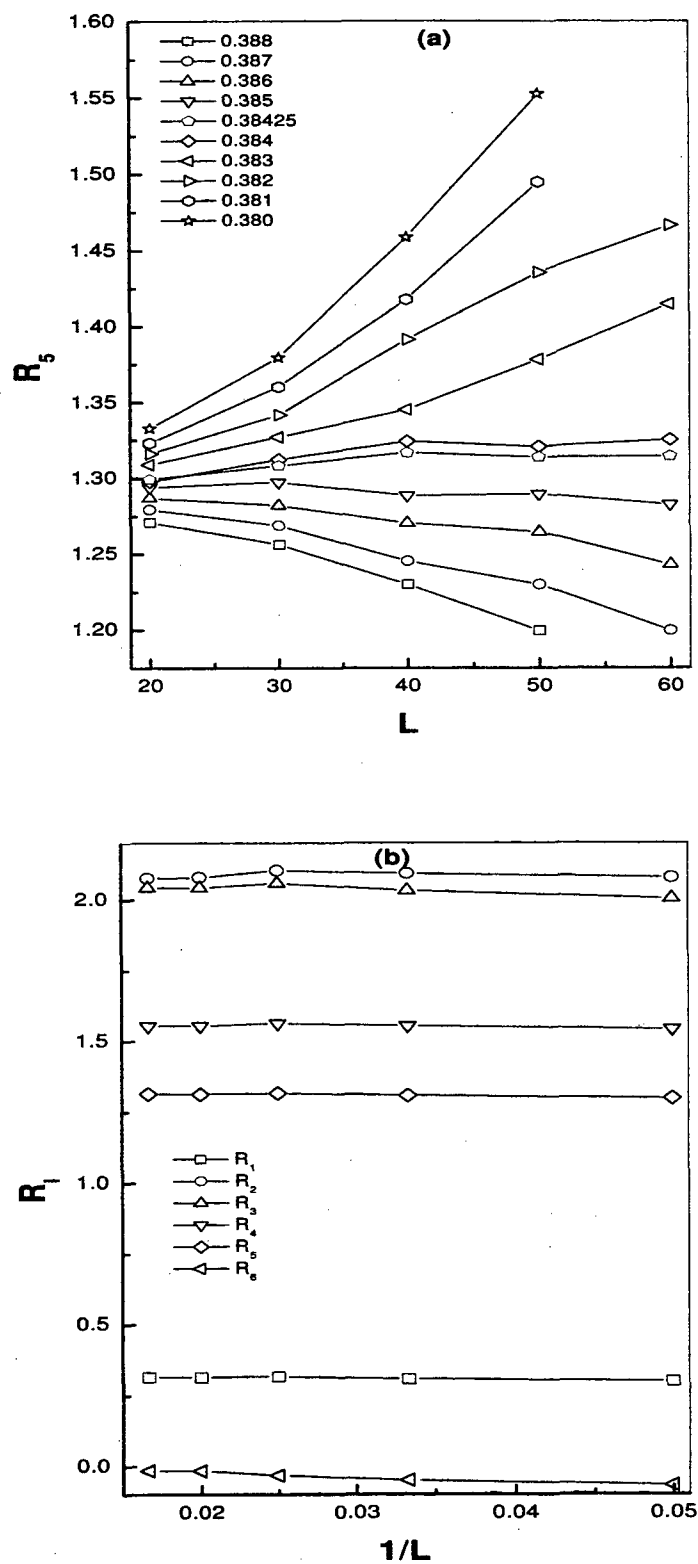


Figura 4.7: A figura (a) mostra o comportamento próximo do ponto crítico da razão  $R_5$  e em (b) as razões  $R_i$  ( $i=1$  a 6) calculadas no ponto crítico para uma diluição de 15%.

dos dados utilizamos a razão  $\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$  e o ponto crítico  $y_c$  determinados através dos momentos do parâmetro de ordem e a equação (4.5). Reescrevendo a equação (4.5) temos

$$P_v(\Delta, L)L^{\beta/\nu_{\perp}} \propto f(x) \quad , \quad (4.28)$$

onde  $x = \Delta L^{1/\nu_{\perp}}$ . E como tínhamos uma estimativa do valor da razão  $\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$ , fizemos gráficos  $\log - \log$  da equação (4.28) ajustando o valor de  $\nu_{\perp}$  de tal forma que os pontos para os diversos tamanhos de rede utilizados se sobrepunham. Assim, obtivemos os expoentes  $\nu_{\perp}$  e  $\beta$  que são apresentados na tabela (4.3). Na figura (4.8) também vemos que quando  $x \rightarrow 0$  a função universal tende a um valor constante, enquanto que para  $x \rightarrow \infty$  essa função tende a uma reta com inclinação  $\beta$  na escala  $\log - \log$  da figura. Não calculamos  $\beta$  desta maneira porque o número de pontos de que dispunhamos era pequeno. Desta forma, estimamos  $\beta$  utilizando o valor obtido para a razão entre os expoentes  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$  e do valor encontrado para  $\nu_{\perp}$  do melhor ajuste para os pontos. Embora não tenhamos dados para redes maiores que as apresentadas neste capítulo, acreditamos que, se a lei de escala for obedecida para as diferentes concentrações de sítios no substrato, ela deve conduzir a expoentes críticos que não estão na classe de universalidade da percolação dirigida, ao menos para valores grandes de diluição de sítios. Resultado semelhante também foi obtido para o modelo do processo de contato com diluição de sítios [59]. Por isso, devemos ser muito cautelosos em inferir a respeito da classe de universalidade de um modelo observando apenas razões entre os seus expoentes críticos.

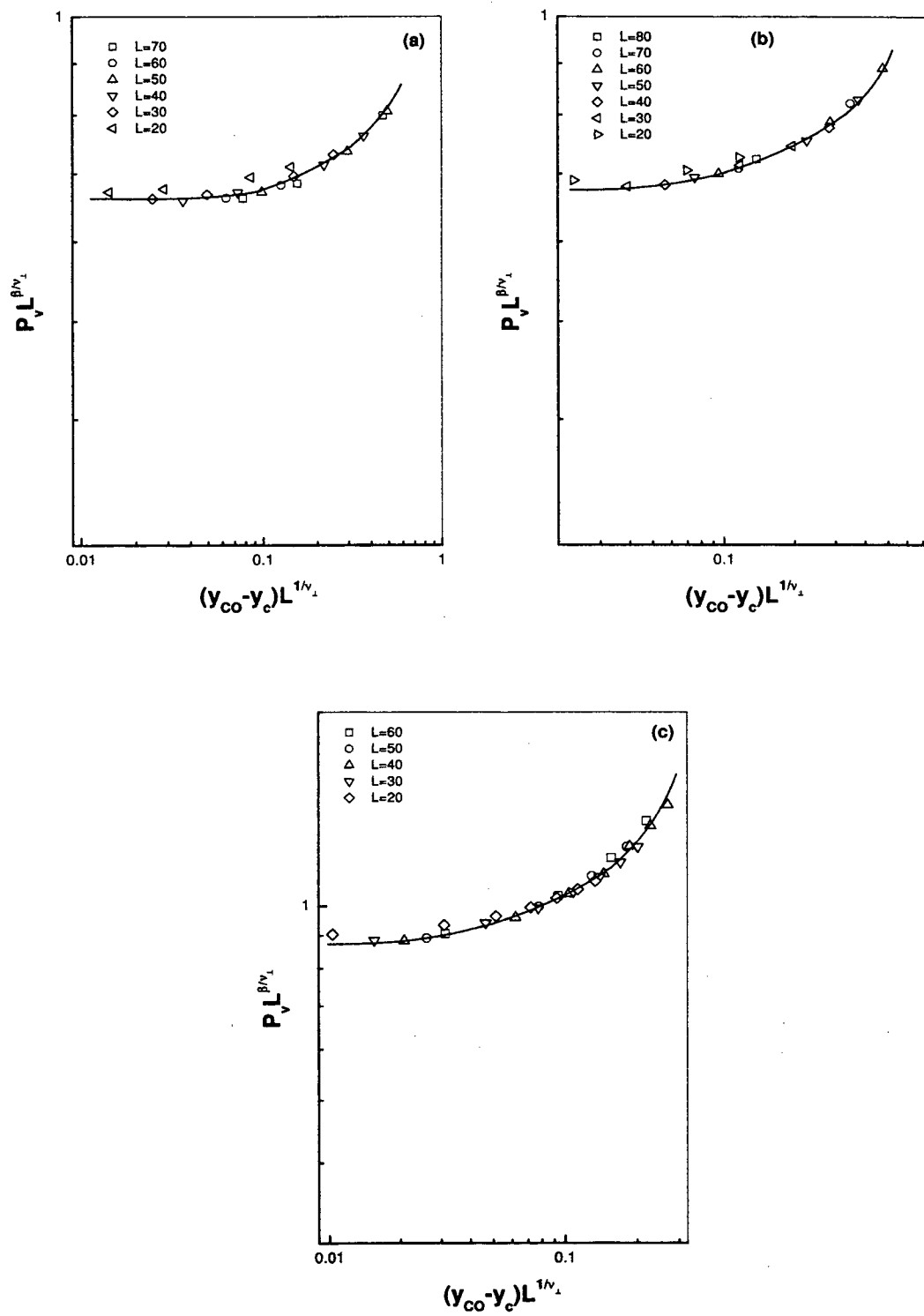


Figura 4.8: Colapso dos dados nas concentrações de sítios inertes: (a) 0%, (b) 1% e (c) 20%. Os tamanhos das redes utilizadas estão indicados nas legendas das figuras.

## Capítulo 5

# Dinâmica Crítica do Modelo *ZGB* com Sítios Inertes

### 5.1 Introdução

Este capítulo é dedicado ao estudo do comportamento crítico dinâmico do modelo *ZGB* puro e é de interesse primordial estudar o modelo quando apresenta sítios inertes distribuídos aleatoriamente no substrato catalítico. Utilizamos o método primeiramente introduzido por Grassberger e de la Torre [60] para descrever o comportamento crítico do modelo do processo de contato. Esse método fundamenta-se no fato de o modelo apresentar um estado absorvente que é caracterizado por uma transição de fase que ocorre de maneira contínua de uma fase ativa para uma fase inativa. O método consiste no estudo da evolução temporal de um conjunto de amostras independentes do sistema, cada uma das quais preparada próxima do seu estado absorvente. Aspectos gerais do modelo e do comportamento de escala são apresentados nas seções (5.2) e (5.3). Na seção (5.4) mostramos os resultados obtidos através de simulações de Monte Carlo nas concentrações de sítios inertes escolhidas em nosso estudo.

### 5.2 Comportamento crítico dinâmico

Consideramos o modelo *ZGB* com uma condição inicial bastante específica, isto é, partimos de uma configuração muito próxima do estado absorvente por **O**. Assumimos que uma rede regular quadrada de sítios idênticos está totalmente preenchida por átomos de **O**, a menos de uma semente formada por um par de sítios vazios vizinhos mais próximos,



escolhidos na região central desta rede. Isto permitirá uma análise do comportamento crítico através da evolução epidêmica do sistema com o tempo. Assim, numa dada tentativa de realização de um evento, a partir dessa condição inicial estabelecida para o modelo, pode-se evoluir em poucos passos para o estado absorvente ou se pode ainda permanecer em um estado ativo por um tempo consideravelmente longo. Como estamos utilizando simulações de Monte Carlo para descrever a evolução temporal, fixamos um tempo máximo de observação do sistema. Portanto, escolhemos algumas quantidades características para descrever a evolução do modelo: a probabilidade de sobrevivência  $P(t)$ , isto é, a probabilidade de que o sistema não entre no estado absorvente até o tempo máximo escolhido para a simulação ( $t_{\max}$ ); o número médio de sítios vazios  $n(t)$  que leva em conta todas as amostras utilizadas, mesmo aquelas que não sobreviveram até o tempo  $t_{\max}$ , e a distância quadrática média  $R^2(t)$ , medida a partir da posição central da semente inicial colocada na rede até que obtenhamos todas as distâncias entre os sítios vazios que surgiram na rede durante o processo de evolução, e consideramos somente as amostras que sobreviveram até o tempo  $t_{\max}$ .

O que se espera destas quantidades quando  $y_{CO} < y_c$ , isto é, quando se está na fase absorvente e para  $t$  grande, é que tanto  $P(t)$  como  $n(t)$  decaiam exponencialmente, e que  $R^2(t) \propto t$ . Vamos supor que  $\rho(r, t; 0, 0)$  represente a probabilidade condicional de se achar um sítio vazio em  $r$ , no instante  $t$ , dado que um dado par de sítios vazios vizinhos mais próximos exista na origem, e que todos os outros sítios estejam ocupados por oxigênio em  $t = 0$ . Neste caso esperamos que  $\rho(r, t; 0, 0) \simeq e^{-r/\xi} e^{-t/\tau}$  para  $r$  e  $t$  grandes, onde  $\xi$  e  $\tau$  são, respectivamente, os comprimentos de escala característicos no espaço e no tempo.

Por outro lado, quando temos  $y_{CO} > y_c$ , e se está em uma fase predominantemente ativa para estes valores de  $y_{CO}$ , observa-se que uma dada amostra pode sobreviver indefinidamente:  $P(t) \rightarrow P_\infty > 0$  quando  $t \rightarrow \infty$ .  $P_\infty$  é igual à densidade estacionária de sítios vazios  $\bar{p}$  conforme Grassberger e de la Torre [60]. Para  $y_{CO} > y_c$ , a fronteira entre a região ativa e sua vizinhança ocupada por oxigênio avança, em média, a uma velocidade constante  $v(\Delta)$ , onde  $\Delta = y_{CO} - y_c$ . Portanto, temos que  $n(t) \propto t^d$  e  $R^2(t) \propto t^2$ .

Agora, no ponto crítico, onde não existe qualquer escala de tempo característica, a probabilidade de sobrevivência deve decair segundo uma lei de potência. Portanto, a

evolução assintótica, seguindo uma lei de potência, é escrita convencionalmente como:

$$P(t) \propto t^{-\delta} \quad , \quad (5.1)$$

$$n(t) \propto t^{\eta} \quad , \quad (5.2)$$

$$R^2(t) \propto t^z \quad . \quad (5.3)$$

Essas equações aplicam-se para tempos muito longos, e por isso devemos utilizar um sistema suficientemente grande para que durante a evolução temporal dos sítios vazios a partir do estado inicial estes não alcancem as fronteiras do sistema. Se desejássemos uma descrição mais completa deveríamos incluir correções de escala [1] para tempos finitos, como por exemplo,

$$P(t) \propto t^{-\delta} \left( 1 + at^{-\theta} + bt^{-\delta'} + \dots \right) \quad , \quad (5.4)$$

com expressões semelhantes para  $n(t)$  e  $R^2(t)$ .

### 5.3 Teoria de escala

A teoria de escala fornece uma descrição simplificada de um sistema nas vizinhanças de seu ponto crítico. No regime de escala, isto é, suficientemente próximo do ponto crítico, para tempos longos e sistemas grandes, se espera que a probabilidade condicional de se achar um sítio vazio na posição  $\mathbf{r}$ , dado que no instante zero temos somente um par de sítios vazios no centro da rede, considerado como origem do sistema de coordenadas, obedeça a seguinte equação:

$$\rho(\mathbf{r}, t; 0, 0) \simeq t^{\eta-dz/2} F(\mathbf{r}^2/t^z, \Delta t^{1/\nu_{\parallel}}) \quad . \quad (5.5)$$

A dependência com a posição é determinada por razões de simetria e pelo crescimento da escala de comprimento característica, proporcional a  $t^{z/2}$ . A dependência temporal da função de escala  $F$  envolve a razão  $t/\tau$ , pois  $\tau \propto \Delta^{-\nu_{\parallel}}$  (da expressão  $\Delta t^{1/\nu_{\parallel}}$ , juntamente com  $\Delta \sim \tau^{-1/\nu_{\parallel}}$ , podemos escrever que  $\Delta t^{1/\nu_{\parallel}} \sim \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/\nu_{\parallel}}$ ). De forma análoga, esperamos que a probabilidade de sobrevivência se comporte de acordo com a relação:

$$P(t) \simeq t^{-\delta} \Phi(\Delta t^{1/\nu_{\parallel}}) \quad (5.6)$$

(esta equação, quando  $\Delta \rightarrow 0$ , recai na equação (5.1)).

Uma expressão para  $\langle \mathbf{n}(t) \rangle$  vem da integração sobre todo o espaço da equação (5.5), como segue:

$$\langle \mathbf{n}(t) \rangle = \int d^d \mathbf{r} \, \rho(\mathbf{r}, t; 0, 0) \quad , \quad (5.7)$$

$$= \int d^d \mathbf{r} \, t^{\eta-dz/2} F(r^2/t^z, \Delta t^{1/\nu_{\parallel}}) \quad . \quad (5.8)$$

Efetuada-se as seguintes mudanças de variáveis:  $u = \frac{r^2}{t^z}$  e  $v = \Delta t^{1/\nu_{\parallel}}$  e escrevendo o elemento de volume em  $d$  dimensões como  $d^d \mathbf{r} = r^{d-1} dr$ , a equação (5.8) pode ser escrita na forma

$$\langle \mathbf{n}(t) \rangle = \int t^{\eta-dz/2} F(u, v) r^{d-1} dr \quad , \quad (5.9)$$

$$= t^{\eta} \int u^{\frac{d}{2}-1} F(u, v) du \quad , \quad (5.10)$$

temos então que

$$\langle \mathbf{n}(t) \rangle = \int d^d \mathbf{r} \, \rho(\mathbf{r}, t) \propto t^{\eta} f(\Delta t^{1/\nu_{\parallel}}) \quad , \quad (5.11)$$

com  $f(v) \approx \int u^{\frac{d}{2}-1} F(u, v) du$ . A equação para a distância quadrática média é obtida através do segundo momento no espaço de  $\rho(\mathbf{r}, t; 0, 0)$ , para  $\Delta = 0$ , e com

$$\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle = \frac{\int d^d \mathbf{r} \, r^2 \, \rho(\mathbf{r}, t; 0, 0)}{\int d^d \mathbf{r} \, \rho(\mathbf{r}, t; 0, 0)} \quad , \quad (5.12)$$

onde  $\int d^d \mathbf{r} \, \rho(\mathbf{r}, t; 0, 0) = \langle \mathbf{n}(t) \rangle$ , e com as mesmas substituições e mudanças de variáveis que efetuamos no caso anterior, e ainda utilizando o resultado obtido na equação (5.11) podemos escrever:

$$\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle = \frac{1}{\langle \mathbf{n}(t) \rangle} \int d^d \mathbf{r} \, r^2 \, \rho(\mathbf{r}, t; 0, 0) \quad , \quad (5.13)$$

$$= \frac{1}{\langle \mathbf{n}(t) \rangle} \int d^d \mathbf{r} \, r^2 \, t^{\eta-dz/2} F(r^2/t^z, \Delta t^{1/\nu_{\parallel}}) \quad , \quad (5.14)$$

$$= \frac{1}{t^{\eta} f(v)} \int r^2 \, t^{\eta-dz/2} F(u, v) r^{d-1} dr \quad , \quad (5.15)$$

o que resulta em

$$\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle \approx \frac{1}{\langle \mathbf{n}(t) \rangle} t^{\eta-dz/2} \int r^2 g(r^2/t^z) d^d \mathbf{r} \propto t^z g(\Delta t^{1/\nu_{\parallel}}) \quad , \quad (5.16)$$

onde definimos que

$$g(v) \approx \frac{1}{f(v)} \int u^{d/2} F(u, v) du \quad . \quad (5.17)$$

Quando  $t \rightarrow \infty$ , e estamos no ponto crítico, o comportamento assintótico determina os expoentes críticos  $\delta$ ,  $\eta$  e  $z$ . Portanto, no ponto crítico  $y_c$ , gráficos de  $\ln P(t)$ ,  $\ln \langle n(t) \rangle$  e  $\ln \langle R^2(t) \rangle$  em função de  $\ln(t)$  devem assintoticamente ser linhas reta, enquanto que gráficos para  $y_{CO} \neq y_c$  devem apresentar alguma curvatura.

Se  $\Delta < 0$  ( $y_{CO} < y_c$ ) esperamos que para  $t$  fixo, porém grande,

$$\rho(r, t; 0, 0) \sim e^{-r/\xi} \quad . \quad (5.18)$$

Como  $\xi \propto \Delta^{-\nu_{\parallel}}$  e fazendo novamente  $F(r^2/t^z, \Delta t^{1/\nu_{\parallel}}) = F(u, v)$ , isso implica, juntamente com a equação (5.5), que

$$F(u, v) \approx e^{-r/\xi} t^{-\eta+dz/2} \quad , \quad (5.19)$$

e substituindo  $r$ ,  $\xi$  e  $\Delta$  na equação anterior obtemos:

$$F(u, v) \approx \exp \left[ -\frac{u^{1/2} t^{z/2}}{v^{-\nu_{\perp}} t^{\nu_{\perp}/\nu_{\parallel}}} \right] t^{-\eta+dz/2} \quad , \quad (5.20)$$

para  $v < 0$  ( $\Delta < 0$ , ou seja,  $y_{CO} < y_c$ ). Como  $t$  é fixo

$$F(u, v) \approx \exp [-C u^{1/2} |v|^{\nu_{\perp}}] \quad , \quad \text{com } C > 0 \quad . \quad (5.21)$$

Para que tenhamos  $\xi$  independente do tempo devemos ter  $\frac{t^{z/2}}{t^{\nu_{\perp}/\nu_{\parallel}}} = t^0$ , o que leva à seguinte relação de escala:

$$z = 2 \frac{\nu_{\perp}}{\nu_{\parallel}} \quad . \quad (5.22)$$

Podemos ainda obter uma outra relação de escala utilizando a densidade estacionária (Grassberger e de la Torre [60]) dada por  $P_{\infty} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = \bar{p}$ . Sabemos que  $\bar{p} \approx \Delta^{\beta}$ , e que  $P(t) \approx t^{-\delta} \Phi(\Delta t^{1/\nu_{\parallel}}) \sim \bar{p}$  no limite acima, e que  $\Phi(v) \approx v^{\beta}$ , portanto temos que

$$t^{-\delta} \Phi(\Delta t^{1/\nu_{\parallel}}) \approx \Delta^{\beta} \quad , \quad (5.23)$$

$$t^{-\delta} (\Delta t^{1/\nu_{\parallel}})^{\beta} \approx \Delta^{\beta} \quad , \quad (5.24)$$

$$t^{-\delta} \Delta^{\beta} t^{\beta/\nu_{\parallel}} \approx \Delta^{\beta} \quad , \quad (5.25)$$

de maneira que obtemos mais uma relação de escala

$$\delta = \frac{\beta}{\nu_{\parallel}} . \quad (5.26)$$

Agora, seja  $r$  fixo, porém  $t \rightarrow \infty$  e  $\Delta > 0$ . Neste caso tem-se então que  $\rho(r, t) \approx P_{\infty} \bar{\rho}(r)$ , pois  $\rho(r, t)$  representa a densidade média sobre todas as tentativas (sobreviventes ou não), de acordo com a equação (5.5). Assim,

$$\rho(r, t) \sim \bar{\rho}^2 \sim \Delta^{2\beta} . \quad (5.27)$$

Desta forma, essa última equação juntamente com a equação (5.5), tomada no limite  $t \rightarrow \infty$  ( $r$  fixo), nos dá

$$\rho(r, t; 0, 0) \sim t^{\eta-dz/2} F(0, \nu) , \quad (5.28)$$

$$\Delta^{2\beta} \sim t^{\eta-dz/2} (\nu)^{2\beta} , \quad (5.29)$$

que leva à seguinte relação:

$$4\delta + 2\eta = dz , \quad (5.30)$$

que é uma relação de hiperescala, pois considera a dimensão do sistema. Devemos observar que as deduções feitas aqui se fundamentam na afirmação de que  $\lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = \bar{\rho}$ , postulada por Grassberger e de la Torre [60].

Até aqui apresentamos alguns aspectos importantes acerca do comportamento crítico dinâmico geral dos sistemas fora do equilíbrio próximo de seu estado absorvente. Na próxima seção apresentamos os resultados obtidos para os expoentes críticos dinâmicos no caso particular do modelo ZGB com sítios inertes.

#### 5.4 Os expoentes críticos dinâmicos $\eta$ , $\delta$ e $z$ para o modelo ZGB com sítios inertes

O método de simulação de Monte Carlo é bastante útil na determinação dos expoentes críticos dinâmicos  $\eta$ ,  $\delta$  e  $z$ . Estes foram obtidos utilizando-se redes com dimensão linear  $L = 512$ . Os passos de adsorção e reação são os mesmos descritos no capítulo 3 para os átomos de oxigênio e para as moléculas de monóxido de carbono. Para este tamanho de rede

o tempo máximo de simulação conveniente é  $t_{\max} = 1000 \text{ MCS}$ . Com este tempo e para esse tamanho de rede garantimos que durante todo o processo de simulação a semente (par de sítios vazios) colocada no centro da rede não atingirá as fronteiras do sistema considerado. As concentrações de sítios inertes estudadas são as mesmas utilizadas no capítulo anterior no estudo do modelo em um estado quase-estacionário, isto é, no intervalo de 0 a 20% para a concentração de sítios inertes. Após definidos o tempo de simulação e a concentração de sítios diluídos, realizamos as simulações utilizando cerca de 5000 amostras independentes para cada uma das concentrações analisadas. A distribuição de sítios inertes nas amostras foi realizada de maneira aleatória, onde apenas evitamos que o par central de sítios vazios fosse ocupado por qualquer elemento no instante inicial. Após considerarmos a evolução do sistema segundo as regras conhecidas do modelo ZGB, calculamos médias sobre as amostras para a densidade de sítios vazios  $n(t)$ , onde consideramos todas as amostras, mesmo aquelas que não conseguiram sobreviver até o tempo máximo de simulação  $t_{\max}$ . Também calculamos a probabilidade de sobrevivência  $P(t)$ , quantidade essa que leva em conta apenas as amostras que sobreviveram até o tempo  $t_{\max}$ , e finalmente determinamos a distância quadrática média para as amostras que sobreviveram até o tempo  $t_{\max}$ .

Os resultados das simulações de Monte Carlo para o modelo proposto são apresentados nas figuras (5.1) e (5.2), onde exemplificamos para uma concentração de 15% de sítios inertes distribuídos aleatoriamente na rede. As figuras (5.1-a)-(5.1-c) são gráficos do tipo  $\ln - \ln$  onde procuramos mostrar o comportamento de lei de potência observado no ponto crítico. A curva que apresenta o menor desvio de uma reta é aquela que melhor representa o ponto crítico. Nas figuras (5.2-a)-(5.2-c) determinamos os expoentes críticos  $\delta$ ,  $\eta$  e  $z$  através do cálculo da inclinação local. Para o expoente  $\delta$  utilizamos a seguinte equação:

$$-\delta = \frac{\ln P(bt) - \ln P(t)}{\ln(bt) - \ln(t)}, \quad (5.31)$$

onde utilizamos  $b = 5$ . Esta equação é obtida da mesma maneira que se faz para uma curva qualquer, isto é, escolhe-se um ponto que neste caso é  $tP(t)$  e um outro ponto próximo que será indicado pelo parâmetro  $b$ . Essa equação pode ser escrita na forma

$$-\delta = \frac{\ln[P(bt)/P(t)]}{\ln b}. \quad (5.32)$$

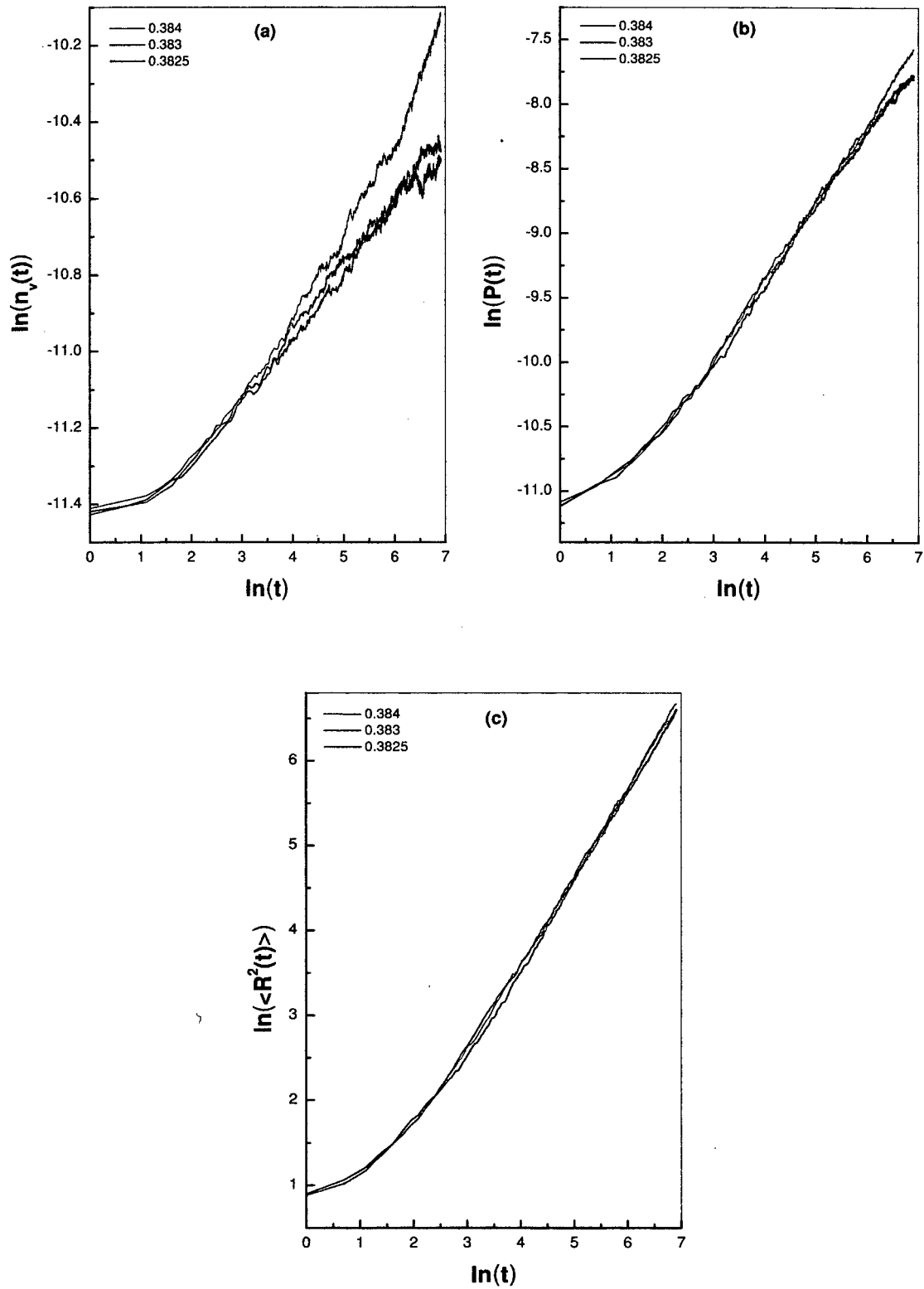


Figura 5.1: Gráficos  $\ln - \ln$  (a) da densidade de sítios vazios, (b) da probabilidade de sobrevivência, e (c) do espalhamento quadrático médio, em função de  $t$ , para uma concentração de 15% de sítios diluídos.

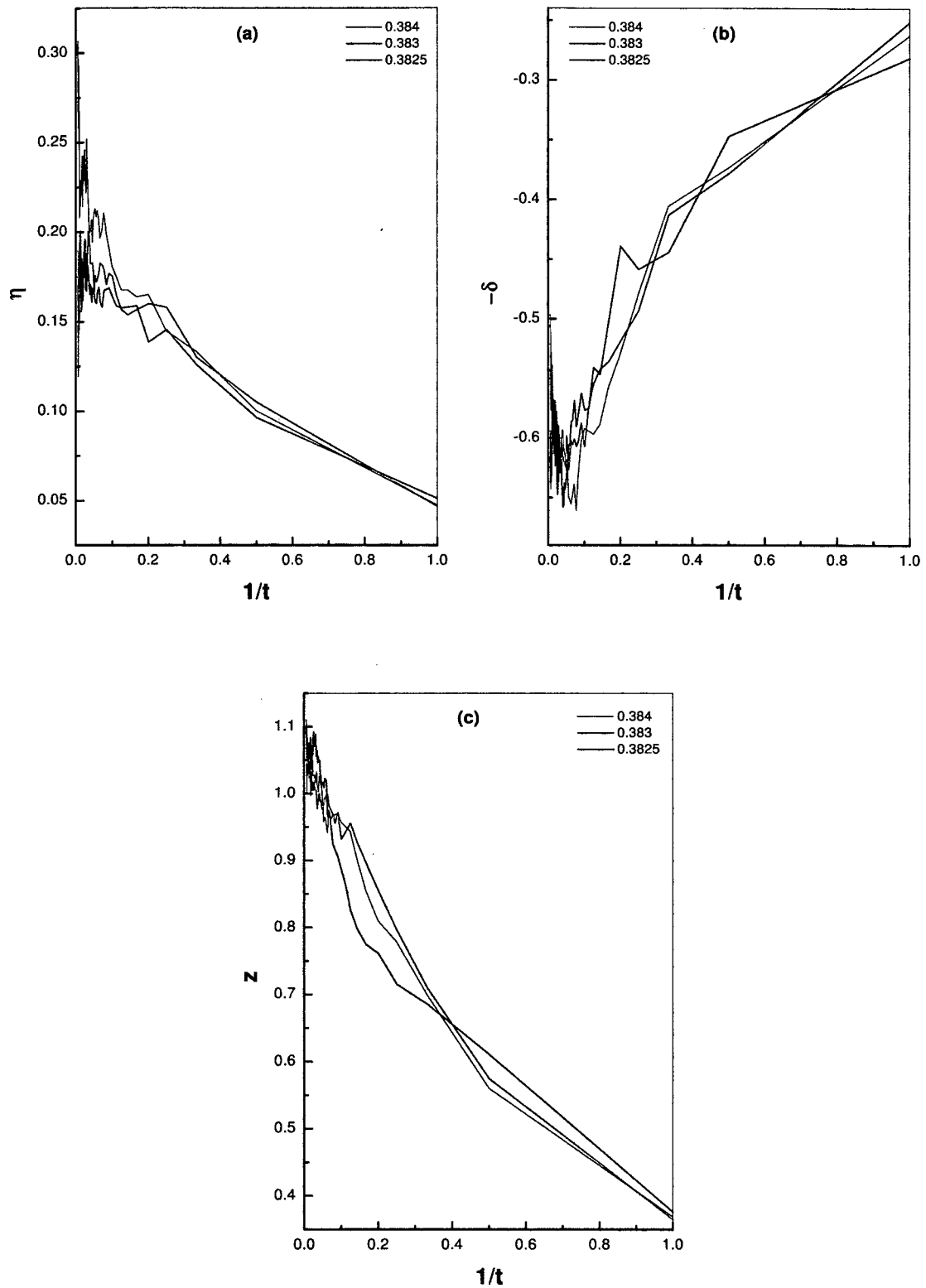


Figura 5.2: Gráficos mostrando os expoentes críticos: (a)  $\eta$ , (b)  $\delta$  e (c)  $z$  obtidos através do cálculo da inclinação local para uma diluição de 15%.



Como podemos perceber nesta última equação, começamos com o intervalo  $t - bt$  pequeno e que vai aumentando para tempos maiores. Desta forma, esperamos que para valores grandes de  $t$ , e no ponto crítico, essa razão tenda a uma constante. A análise em termos da inclinação local dada pela equação (5.32) permite minimizar os efeitos das correções de tempo finito para a lei de potência. Através das figuras (5.2) podemos verificar que no ponto crítico as curvas não apresentam um desvio significativo para cima ou para baixo para tempos longos, enquanto que fora deste ponto esse desvio se torna mais pronunciado. Apresentamos somente três valores para  $y_{CO}$ , nas vizinhanças do ponto crítico, para não sobrecarregar as figuras. O que notamos destas simulações para a determinação dos expoentes críticos dinâmicos é que quando existem sítios diluídos na rede esses expoentes não são os mesmos que aqueles obtidos no caso sem diluição de sítios.

O mesmo tipo de análise foi realizado para outras concentrações, e as figuras (5.3) e (5.4), por exemplo, para uma concentração de 1% de sítios vazios, são apresentadas aqui para uma comparação com aqueles resultados obtidos no caso anterior. Vemos que no ponto crítico o comportamento do tipo lei de potência, gráficos  $\ln - \ln$  da figura (5.3) para tempos longos apresentando-se como retas, pode ser observado. Os expoentes críticos dinâmicos são determinados verificando-se o comportamento das respectivas inclinações locais para tempos muito grandes, como na figura (5.4).

Os expoentes críticos que determinamos para a faixa de concentração de sítios diluídos de interesse são apresentados na tabela (5.1). Vemos nessa tabela que para o modelo sem diluição os expoentes  $\delta$ ,  $\eta$  e  $z$  estão de acordo com aqueles obtidos por Jensen e colaboradores [61], e são os mesmos da classe de universalidade da percolação dirigida. Já no caso em que o modelo apresenta uma concentração de sítios inertes diferente de zero, os expoentes não mais concordam com aqueles da percolação dirigida. Como podemos observar na tabela (5.1), o expoente  $\delta$  é maior do que aquele determinado para o modelo não diluído. Isto indica que a probabilidade de sobrevivência diminui com o aumento da concentração de sítios inertes na rede, pois os caminhos para que ocorram os processos de adsorção e reação ficam reduzidos na presença de sítios diluídos na rede. Notamos também que os pontos críticos determinados por este método e pela análise do comportamento nos estados estacionários

são ligeiramente diferentes. Apesar dessa dificuldade, é notória a variação dos expoentes críticos dinâmicos com o aumento da diluição. O fato da diluição de sítios alterar os expoentes críticos, tanto os estáticos como os dinâmicos, deve estar relacionado ao critério de Harris [62] que estabelece que a desordem, representada no modelo pelos sítios inertes distribuídos aleatoriamente na rede, altera os expoentes críticos do modelo puro, se a relação  $d\nu_{\perp} \leq 2$ , (satisfeita pelo modelo puro), onde  $d$  é a dimensão espacial e  $\nu_{\perp}$  é o expoente associado ao comprimento de correlação. Os resultados obtidos no capítulo anterior mostraram que a razão  $\beta/\nu_{\perp}$  é praticamente a mesma para todas as diluições utilizadas neste trabalho. Para o modelo puro obtivemos o valor  $\nu_{\perp} = 0.74$ , que está de acordo com a relação  $d\nu_{\perp} \leq 2$ . Desta forma, os expoente críticos estáticos e dinâmicos no caso diluído são esperados em princípio representar uma classe de universalidade distinta daquela da percolação dirigida.

Tabela 5.1: Pontos críticos no intervalo de diluição 0 – 20% e os respectivos expoentes críticos dinâmicos  $\eta$ ,  $\delta$  e  $z$ .

Diluição em %	$y_c$	$\eta$	$\delta$	$z$
0	0.3875(3)	0.216(5)	0.478(8)	1.120(6)
1	0.3871(1)	0.219(5)	0.556(6)	1.075(6)
3	0.3872(2)	0.220(8)	0.540(6)	1.060(4)
5	0.3871(2)	0.210(4)	0.557(5)	1.100(8)
7	0.3865(4)	0.210(5)	0.555(5)	1.087(5)
10	0.3855(3)	0.207(4)	0.549(8)	1.099(6)
15	0.3830(10)	0.173(5)	0.541(6)	1.052(4)
20	0.3775(5)	0.115(5)	0.572(6)	1.046(6)

Quando consideramos as amostras que sobreviveram temos apenas um número muito reduzido destas em relação ao total de amostras utilizadas, e isto resulta em flutuações grandes, o que leva a uma certa imprecisão nos resultados. Por exemplo, quando temos 20% de sítios inertes, apenas cerca de 270 amostras sobrevivem de um total de 5000, enquanto que no caso puro aproximadamente 450 amostras sobrevivem. Para contornar este problema devemos utilizar um número muito maior de amostras e um tamanho de rede com uma dimensão linear muito maior. Porém, isto resulta em um acréscimo considerável no tempo computacional necessário para a obtenção dos resultados.

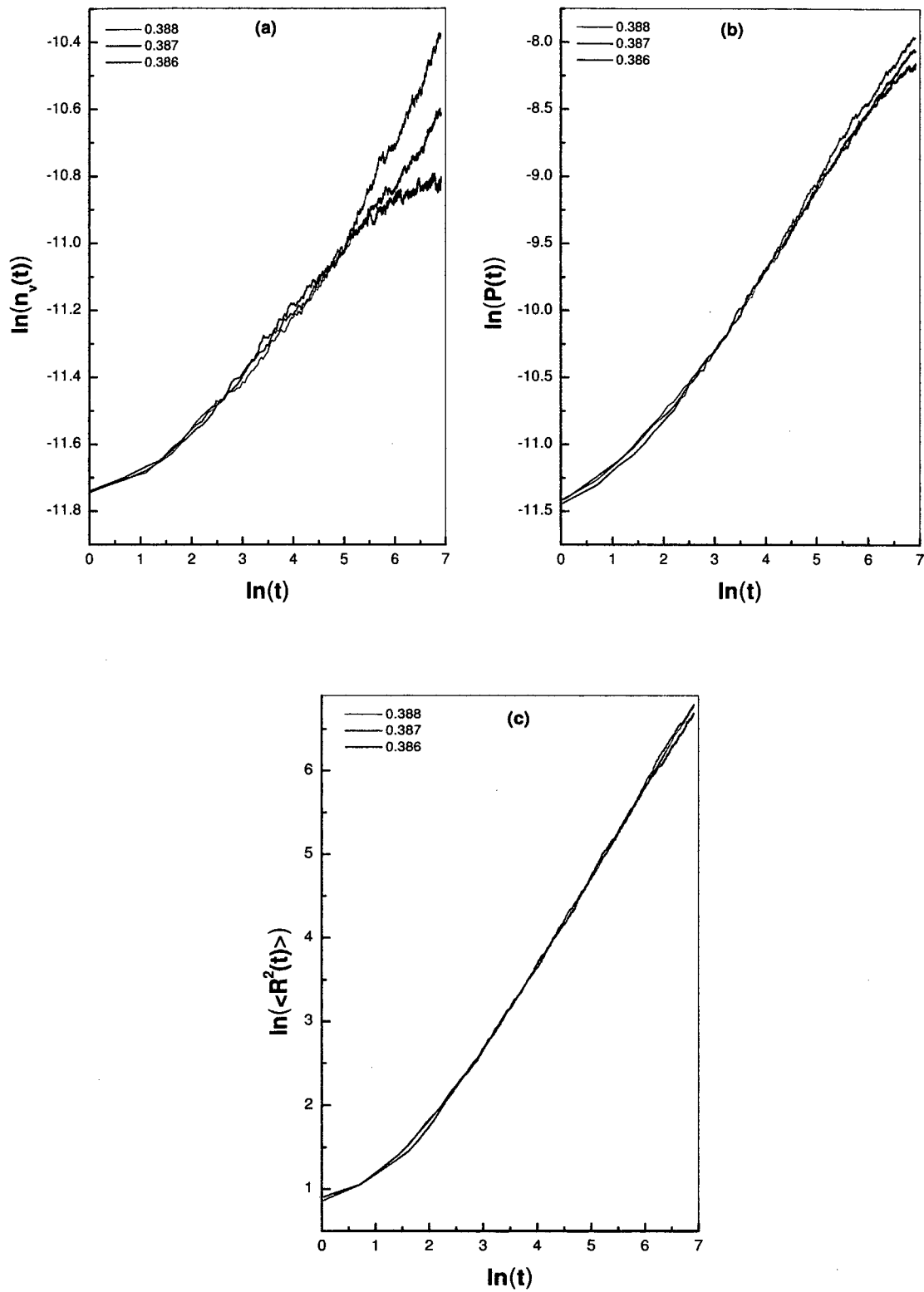


Figura 5.3: Gráficos  $\ln - \ln$  (a) da densidade de sítios vazios, (b) da probabilidade de sobrevivência, e (c) do espalhamento quadrático médio, em função de  $t$ , para uma concentração de 1% de sítios diluídos.

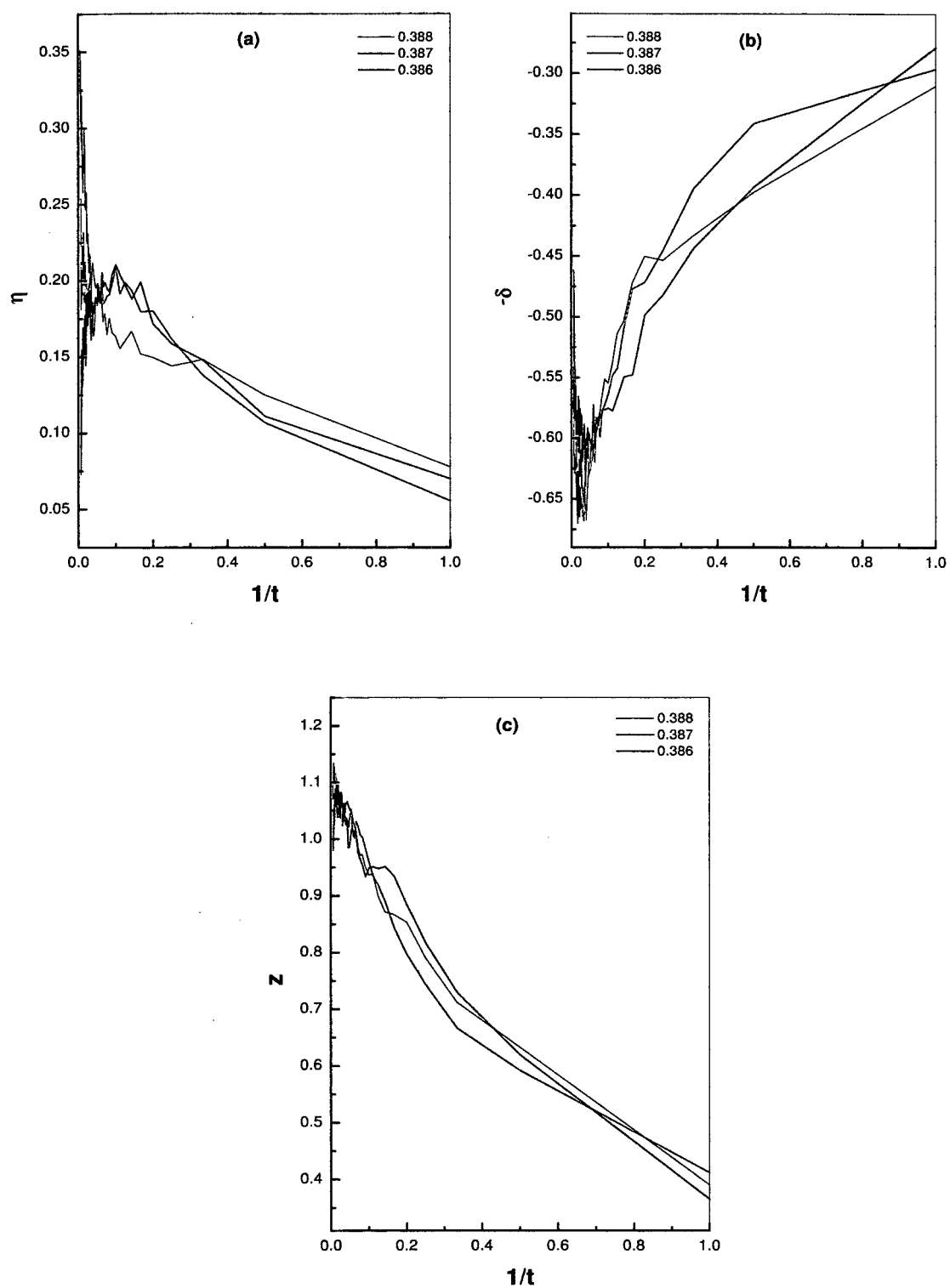


Figura 5.4: Gráficos mostrando os expoentes críticos: (a)  $\eta$ , (b)  $\delta$  e (c)  $z$  obtidos através do cálculo da inclinação local para uma diluição de 1%.

A partir dessas observações podemos dizer que, apesar da pequena precisão dos dados, conseguimos obter resultados que indicam que a diluição de sítios afeta os expoentes críticos dinâmicos do sistema e que, desta forma, o modelo diluído não deve pertencer à classe de universalidade da *DP*. Resultados mais precisos podem ser obtidos, considerando-se redes com dimensões lineares cada vez maiores, especialmente quando se aumenta a concentração de impurezas. Por outro lado, outro fator que limita a precisão dos resultados é o número de amostras sobre as quais devemos realizar a estatística para determinarmos o ponto crítico e os correspondentes expoentes críticos. Precisamos aumentar consideravelmente o número de amostras a fim de obtermos resultados mais precisos para os expoentes críticos.

## Capítulo 6

# Conclusões

O processo de oxidação do monóxido de carbono sobre uma superfície catalítica foi estudado através do modelo *ZGB* modificado sobre uma rede regular quadrada, onde incorporamos sítios inertes ao sistema. Utilizamos para isto os métodos da teoria de campo médio e das simulações de Monte Carlo.

Na aproximação de sítios, as equações de movimento para as concentrações das espécies fornecem como solução uma fase ativa para valores de  $0 < y_{CO} < y_2$ , e uma fase envenenada por CO se  $y_{CO} > y_2$ . O sistema pode permanecer na fase ativa por um tempo infinitamente grande, enquanto evolui rapidamente para um estado absorvente se  $y_{CO} > y_2$ , de onde não pode mais escapar de acordo com as regras de evolução dinâmica definidas para o modelo. Não observamos nenhuma transição de fases contínua em todo o intervalo de concentrações de sítios inertes nessa aproximação. Esse resultado já aparece no modelo *ZGB* puro, e é devido à simplicidade da aproximação de sítios, que não proíbe efetivamente a formação de pares CO — O na rede. Estes pares, os quais são de fato proibidos pelo modelo, reagem imediatamente quando são vizinhos mais próximos e o produto (CO<sub>2</sub>) deixa a superfície catalítica. Notamos ainda que a solução das equações de evolução temporal são fortemente dependentes das condições iniciais. Assim, quando a condição inicial é uma rede completamente vazia obtemos a transição em um valor  $y_{CO} = y_s$ , chamado de ponto *spinodal*, que marca o limite a partir do qual o sistema sempre evolui para o estado envenenando por CO.

A transição de primeira ordem foi determinada através de uma condição inicial bastante específica, onde metade dos sítios da rede disponíveis para adsorção e reação estavam vazios e a outra metade preenchida por CO. A região entre os pontos de transição e o *spinodal* é uma região metaestável, em que o sistema tanto pode evoluir para uma fase ativa quanto para uma fase envenenada por CO, até um valor de concentração de sítios inertes  $P_d \approx 0.55$ . A partir dessa concentração os pontos *spinodal* e o de transição tornam-se idênticos. O efeito da presença de sítios inertes é o de deslocar a transição de primeira ordem para valores menores de  $y_{CO}$ . Mostramos que a concentração de CO no ponto *spinodal* é igual a 0.1660, independentemente da diluição de sítios inertes.

Vimos que, na aproximação de pares, a solução das equações de evolução temporal para os possíveis pares de espécies na rede, no caso do modelo ZGB puro, fornece a mesma localização para o ponto *spinodal* que aquela encontrada na aproximação de sítios. Para uma diluição não nula de sítios esta coincidência entre as duas aproximações não mais ocorre. Na aproximação de pares a linha de pontos de transição se funde com a linha *spinodal* para  $P_d \approx 0.50$ , de forma semelhante ao que ocorre na aproximação de sítios.

Ao contrário da aproximação de sítios, surge agora, além de uma transição de primeira ordem da fase ativa para a fase envenenada por CO, uma transição contínua da fase ativa para a fase envenenada por O. Nessa aproximação, a proibição quanto à presença de pares adjacentes do tipo CO – O se torna efetiva. Observamos também que variações no valor crítico de  $y_{CO}$  com o aumento da diluição de sítios é menos pronunciada que na transição de primeira ordem.

Verificamos ainda a existência de uma janela reativa que separa a fase envenenada por O da fase envenenada por CO. Essa janela estreita-se com o aumento da concentração de sítios inertes na rede. A transição de fases da fase ativa para a fase envenenada por CO é sempre de primeira ordem como já havíamos visto na aproximação de sítios.

Realizamos também simulações de Monte Carlo para descrever a evolução do sistema na presença de sítios diluídos. Verificamos, como no tratamento de pares, uma transição contínua da fase ativa para a fase envenenada por O no intervalo de concentrações estudado. Verificamos ainda que a transição de primeira ordem muda para contínua em  $P_d \approx 0.078$ . O

caráter contínuo dessa transição foi determinado através da análise das curvas de histerese. Para valores de  $P_d < 0.078$  observamos o fenômeno semelhante à histerese, enquanto que para valores de  $P_d$  maiores que 0.078 ela desaparece. A questão relativa à existência do ponto *spinodal* não foi investigada nas simulações, porque sabemos que mesmo no problema sem diluição a separação entre o ponto *spinodal* e o de transição é muito pequena, e algumas análises qualitativas utilizando concentrações de sítios inertes diferentes de zero mostraram que essa separação se torna ainda menor. Portanto, para se fazer um estudo mais preciso relativamente a essa questão, seria necessário a utilização de redes maiores do que aquelas consideradas neste trabalho ( $L = 128$ ) e um número muito maior de amostras. Acreditamos que a implementação desses procedimentos levará a uma determinação mais precisa do ponto *spinodal* e de transição, bem como possibilitará definirmos com maior precisão a concentração crítica de sítios diluídos, na qual a transição muda de primeira ordem para contínua.

Algumas características observadas são semelhantes tanto nas aproximações de campo médio quanto nas simulações de Monte Carlo. Por exemplo, temos em comum o deslocamento da transição de primeira ordem para valores menores de  $y_{CO}$ . O ponto crítico da transição contínua, da fase ativa para a fase envenenada por O, é menos afetado pela presença de sítios inertes na rede, tanto na aproximação de pares quanto nas simulações. Entretanto, uma diferença marcante entre os resultados das simulações e o da aproximação de campo médio refere-se ao caráter da transição entre a fase ativa e a envenenada por CO. Na aproximação de campo médio essa transição é sempre de primeira ordem enquanto que nas simulações ela muda de primeira ordem para contínua, para um dado valor crítico da concentração de sítios diluídos.

O comportamento crítico do modelo ZGB diluído foi investigado através da teoria de escala e do cálculo de razões dos momentos do parâmetro de ordem até quarta ordem, obtidos nas simulações de Monte Carlo. A partir da observação de que no ponto crítico certas razões entre os momentos do parâmetro de ordem devem seguir leis de potência do tamanho linear do sistema, determinamos a razão entre os expoentes críticos  $\beta$  e  $\nu_\perp$  em função da concentração de sítios inertes. Essa razão apresenta aproximadamente o mesmo valor para



quase todas as concentrações utilizadas, e concorda com o valor determinado na literatura para os processos de contato (*CP*) e de contato de pares (*PCP*) em duas dimensões. Esse mesmo método permite também que o ponto crítico seja obtido com boa precisão através da determinação das razões entre os momentos do parâmetro de ordem e de suas extrapolações para redes com dimensões lineares bastante grandes.

Avaliamos separadamente cada um dos expoentes críticos  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$  através do colapso dos dados obtidos para as diferentes concentrações de sítios diluídos utilizadas. Confirmamos que, no caso puro, os expoentes  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$  são consistentes com aqueles da percolação dirigida *DP*. Entretanto, para as outras concentrações vimos que  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$  aumentam com a diluição, e assim apresentam valores distintos daqueles da *DP*, porém ainda mantendo o valor da razão  $\beta/\nu_{\perp}$  aproximadamente constante. Os valores de  $\beta$  e  $\nu_{\perp}$  podem ainda ser melhorados desde que se determine o ponto crítico  $y_c$  com grande precisão. Neste caso, poderíamos utilizar diretamente a equação  $P_v \sim \Delta^{\beta}$  para determinarmos  $\beta$ .

Também investigamos o comportamento crítico dinâmico do modelo utilizando a teoria de escala e simulações de Monte Carlo. Neste caso o sistema evolui a partir de uma semente colocada no centro da rede (um par de sítios adjacentes vazios) e o restante da rede completamente preenchida por átomos de **O**. Obtivemos praticamente os mesmos valores para a localização do ponto crítico que aqueles obtidos quando estudamos o estado quase-estacionário. Como no estado quase-estacionário, o modelo *ZGB* puro apresenta expoentes críticos dinâmicos consistentes com a classe de universalidade da *DP*, enquanto que para o modelo diluído obtivemos expoentes críticos dinâmicos que se desviam daqueles da classe *DP*. Por exemplo, verificamos que o expoente crítico  $\delta$  aumenta com a diluição relativamente ao análogo do modelo puro. Isso indica que a probabilidade de sobrevivência diminui com o aumento da concentração de sítios inertes. O expoente crítico  $\eta$  diminui com o aumento da diluição, e assim a densidade média de sítios vazios para o conjunto de amostras utilizado é menor que no sistema puro. No caso do expoente  $z$ , que determina o espalhamento da semente a partir da origem, verificamos que o seu valor diminui com o aumento da diluição. Embora esses expoentes críticos dinâmicos difiram daqueles observados para o modelo *ZGB*, notamos que o comportamento do tipo lei de potência é verificado no

ponto crítico. Em outros modelos com diluição, como por exemplo no modelo do processo de contato, o comportamento do tipo lei de potência não é mais verificado mesmo no limite de pequenas diluições.

Naturalmente, podemos obter estimativas melhores para esses expoentes críticos se aumentarmos o tamanho linear de nosso sistema, bem como se considerarmos um número maior de amostras. A necessidade de aumentarmos o número de amostras decorre do fato de que nas vizinhanças do ponto crítico o número de amostras que não entram no estado absorvente é pequeno. Claro que esse fator limita a qualidade estatística dos resultados obtidos, porém o tempo computacional necessário para superar essa dificuldade aumenta bastante.

Um de nossos objetivos futuros será o de aumentar o conjunto das amostras disponíveis para se ter uma avaliação mais precisa dos expoentes críticos do modelo. Além disso, simulações em outros tipos de geometria, tais como numa rede hexagonal, onde o número de coordenação da rede é maior, são interessantes para se testar a consistência da classe de universalidade desse modelo com a percolação dirigida ou não. Embora tenhamos considerado em nossos estudos apenas uma distribuição estática de impurezas, pretendemos também investigar o efeito da dinâmica das impurezas no comportamento crítico do modelo.

## Apêndice A

### Equações das taxas de transição na aproximação de pares

As equações seguintes representam as taxas de transição entre pares, conforme a tabela 2.3:

$$t_1 = t_{1a} + t_{1b} , \quad (A.1)$$

$$t_{1a} = 3(1 - y_{CO})P_{vv} \frac{P_{vv}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 , \quad (A.2)$$

$$t_{1b} = (1 - y_{CO})P_{vv} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^3 \left\{ \left[ \frac{P_{vc}}{P_v} + \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) \right]^3 - \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^3 \right\} , \quad (A.3)$$

$$t_2 = y_{CO}P_{vv} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 , \quad (A.4)$$

$$t_3 = (1 - y_{CO})P_{vv} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^6 , \quad (A.5)$$

$$t_4 = t_{4a} + t_{4b} \quad , \quad (A.6)$$

$$t_{4a} = y_{CO} P_{vo} \left[ \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 + \frac{3 P_{vo}}{2 P_v} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 + \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right) + \frac{1}{4} \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 \right] \quad , \quad (A.7)$$

$$t_{4b} = y_{CO} P_{vo} \left\{ 3 \frac{P_{vo}}{P_o} \left[ \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 + \frac{3 P_{vo}}{2 P_v} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 + \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right) + \frac{1}{4} \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 \right] \right\} \quad , \quad (A.8)$$

$$t_5 = 3(1 - y_{CO}) P_{vo} \frac{P_{vv}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \quad , \quad (A.9)$$

$$t_6 = t_{6a} + t_{6b} \quad , \quad (A.10)$$

$$t_{6a} = 3(1 - y_{CO}) P_{vc} \frac{P_{vv}}{P_v} \left[ \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 + \frac{P_{vc}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) + \frac{1}{3} \left(\frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \right] \quad , \quad (A.11)$$

$$t_{6b} = 3(1 - y_{CO}) P_{vc} \frac{P_{vc}}{P_c} \left\{ 3 \frac{P_{vv}}{P_v} \left[ \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 + \frac{P_{vc}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) + \frac{1}{3} \left(\frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \right] \right\} \quad , \quad (A.12)$$

$$t_7 = y_{CO} P_{vc} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 \quad , \quad (A.13)$$

$$t_8 = 3(1 - y_{CO}) P_{vd} \frac{P_{vv}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \quad , \quad (A.14)$$

$$t_9 = y_{CO} P_{vd} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 \quad , \quad (A.15)$$

$$t_{10} = t_{10a} + t_{10b} , \quad (A.16)$$

$$t_{10a} = y_{CO} P_{oo} \frac{P_{vo}}{P_o} \left[ \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 + \frac{2}{3} \frac{P_{vo}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 + \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right) + \frac{1}{4} \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 \right] , \quad (A.17)$$

$$t_{10b} = 2y_{CO} P_{oo} \frac{P_{vo}}{P_o} \left\{ \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 \left(1 - \frac{P_{oo}}{P_o}\right) + \frac{1}{2} \left[ \frac{P_{oo}}{P_o} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 + 2 \frac{P_{vo}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right) \left(1 - \frac{P_{oo}}{P_o}\right) \right] + \frac{1}{3} \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 \left(1 - \frac{P_{oo}}{P_o}\right) + \frac{2}{3} \frac{P_{vo}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right) \frac{P_{oo}}{P_o} + \frac{1}{4} \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 \frac{P_{oo}}{P_o} \right\} , \quad (A.18)$$

$$t_{11} = t_{11a} + t_{11b} , \quad (A.19)$$

$$t_{11a} = y_{CO} P_{od} \frac{P_{vo}}{P_o} \left[ \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 + \frac{3}{2} \frac{P_{vo}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 + \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right) + \frac{1}{4} \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^3 \right] , \quad (A.20)$$

$$t_{11b} = 2y_{CO} P_{od} \frac{P_{vo}}{P_o} \left[ \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 \left(1 - \frac{P_{od}}{P_d}\right) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 \frac{P_{od}}{P_d} + \frac{P_{vo}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right) \left(1 - \frac{P_{od}}{P_d}\right) + \frac{1}{3} \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 \left(1 - \frac{P_{od}}{P_d}\right) + \frac{2}{3} \frac{P_{vo}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vo}}{P_v}\right) \frac{P_{od}}{P_d} + \frac{1}{4} \left(\frac{P_{vo}}{P_v}\right)^2 \frac{P_{od}}{P_d} \right] , \quad (A.21)$$

$$t_{12} = 2(1 - y_{CO}) P_{cc} \left(\frac{P_{vc}}{P_c}\right)^2 \left[ \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^4 + 2 \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^3 \frac{P_{vc}}{P_v} + \frac{2}{3} \left(\frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 + \left(\frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{P_{vc}}{P_v}\right)^3 \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) + \frac{1}{9} \left(\frac{P_{vc}}{P_v}\right)^4 \right] , \quad (A.22)$$

$$t_{13} = t_{13a} + t_{13b} , \quad (A.23)$$

$$t_{13a} = 3(1 - y_{CO})P_{cc} \frac{P_{vc}}{P_c} \frac{P_{vv}}{P_v} \left\{ \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 + \frac{P_{vc}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) + \frac{1}{3} \left(\frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \right\} , \quad (A.24)$$

$$\begin{aligned} t_{13b} = & 2(1 - y_{CO})P_{cc} \frac{P_{vc}}{P_c} \left\{ 2 \frac{P_{vv}}{P_v} \left[ \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) \left(1 - \frac{P_{cc}}{P_c}\right) + \frac{1}{2} \frac{P_{vc}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{cc}}{P_c}\right) \right. \right. \\ & + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) \frac{P_{cc}}{P_c} + \frac{1}{3} \frac{P_{vc}}{P_v} \frac{P_{cc}}{P_c} \left. \right] + \frac{P_{vc}}{P_c} \left[ \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \right. \\ & \left. \left. + \frac{P_{vc}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) + \frac{1}{3} \left(\frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \right] \times \left[ \frac{P_{vc}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) + \frac{2}{3} \left(\frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \right] \right\} , \quad (A.25) \end{aligned}$$

$$t_{14} = t_{14a} + t_{14b} \quad (A.26)$$

$$\begin{aligned} t_{14a} = & (1 - y_{CO})P_{cd} \frac{P_{vc}}{P_c} \left\{ 3 \frac{P_{vv}}{P_v} \left[ \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 + \frac{P_{vc}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{3} \left(\frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \right] \right\} , \quad (A.27) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t_{14b} = & 2(1 - y_{CO})P_{cd} \frac{P_{vc}}{P_c} \left\{ 2 \frac{P_{vv}}{P_v} \left[ \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) \left(1 - \frac{P_{cd}}{P_d}\right) + \frac{1}{2} \frac{P_{vc}}{P_v} \left(1 - \frac{P_{cd}}{P_d}\right) \right. \right. \\ & + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right) \frac{P_{cd}}{P_d} + \frac{1}{3} \frac{P_{vc}}{P_v} \frac{P_{cd}}{P_d} \left. \right] + \frac{P_{vd}}{P_d} \left(1 - \frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 + \frac{2}{2} \frac{P_{vc}}{P_v} \frac{P_{vd}}{P_d} \\ & \left. \left. + \frac{1}{3} \left(\frac{P_{vc}}{P_v}\right)^2 \right] \right\} \quad (A.28) \end{aligned}$$

# Referências Bibliográficas

- [1] J. Marro e R. Dickman, *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1999.
- [2] *Nonequilibrium Statistical Mechanics in One Dimension*, editado por V. Privman, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1996.
- [3] T. M. Liggett, *Interacting Particle Systems*, Springer-Verlag, New York, 1985.
- [4] N. Konno, *Phase Transitions of Interacting Particle Systems*, World Scientific, Singapore, 1994.
- [5] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **43**, 3898 (1965).
- [6] L. P. Kadanoff, *Physics* **2**, 263 (1966).
- [7] K. G. Wilson, *Phys. Rev. B* **4**, 3174 (1971).
- [8] B. I. Halperin e P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **177**, 952 (1969).
- [9] B. I. Halperin, P. C. Hohenberg e S. K. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1548 (1972).
- [10] P. C. Hohenberg e B. I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977).
- [11] K. G. Wilson e J. Kogut, *Phys. Rep.* **C12**, 75 (1974).
- [12] G. Grinstein, C. Jayaprakash e Y. He, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2527 (1985).
- [13] H. K. Janssen, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **42**, 151 (1981).
- [14] P. Grassberger, *J. Phys. A: Math. Gen.* **22**, 3673 (1989).
- [15] J. L. Cardy e R. L. Sugar, *J. Phys. A* **13**, L423 (1980).

- [16] C. A. Voigt e R. M. Ziff, *Phys. Rev. E* **56**, R6241 (1997).
- [17] R. M. Ziff, E. Gulari e Y. Barshad, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2553 (1986).
- [18] T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **69**, 1267 (1978).
- [19] T. Tomé e R. Dickman, *Phys. Rev. E* **47**(2), 948 (1993).
- [20] I. Jensen e H. C. Fogedby, *Phys. Rev. A* **42**, 1969 (1990).
- [21] B. J. Brosilow e R. M. Ziff, *Phys. Rev. A* **46**, 4534 (1992).
- [22] A. Casties J. Mai e W. von Niessen, *J. Chem. Phys.* **99**, 3082 (1993).
- [23] E. V. Albano, *Phys. Lett. A* **168**, 55 (1992).
- [24] E. V. Albano, *Phys. Rev. B* **42**, 10818 (1990).
- [25] E. V. Albano, *Surf. Sci.* **235**, 351 (1990).
- [26] E. V. Albano, *J. Phys. A: Math. Gen.* **27**, 431 (1994).
- [27] V. S. Leite, B. C. S. Grandi e W. Figueiredo, *J. Phys. A* **34**, 1967 (2001).
- [28] E. V. Albano, *J. Phys. A: Math. Gen.* **25**, 2557 (1992).
- [29] A. Maltz e E. V. Albano, *Surf. Sci.* **277**, 414 (1992).
- [30] A. G. Dickman, B. C. S. Grandi, W. Figueiredo e R. Dickman, *Phys. Rev. E* **59**, 6361 (1999).
- [31] K. Yaldram e M. A. Khan, *J. Catal.* **131**, 369 (1991).
- [32] B. J. Brosilow e R. M. Ziff, *J. Catal.* **136**, 275 (1992).
- [33] P. C. T. D'Ajello, P. R. Hauser e W. Figueiredo, *Physica A* **293**, 83 (2001).
- [34] A. Böttcher, H. Niehus, S. Schwegmann, H. Over, e G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **101**, 11185 (1997).
- [35] K. M. Khan e N. Ahmed *Physica A* **280**, 391 (2000).



- [36] K. S. Brown, K. E. Bassler e D. A. Browne, *Phys. Rev. E* **56**, 3953 (1997).
- [37] P. Meakin e D. J. Scalapino, *J. Chem. Phys.* **87**, 731 (1987).
- [38] E. C. da Costa e W. Figueiredo, *Phys. Rev. E* **61**, 1134 (2000).
- [39] K. E. Bassler e D. A. Browne, *Phys. Rev. E* **55**, 5225 (1997).
- [40] K. E. Bassler e D. A. Browne, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4094 (1997).
- [41] J. Cortés, H. Puschmann e E. Valencia, *J. Chem. Phys.* **106**, 1467 (1997).
- [42] P. L. Krapivski, *J. Phys. A: Math. Gen.* **25**, 5831 (1992).
- [43] P. L. Krapivski, *Phys. Rev. E* **52**, 3455 (1995).
- [44] R. Dickman, *Phys. Rev. A* **34**, 4246 (1986).
- [45] J. -P. Hovi, J. Vaari, H. -P. Kaukonen e R. M. Nieminen, *Comput. Mater. Sci.* **1**, 33 (1992).
- [46] J. Cortés e E. Valencia, *Surf. Sci.* **425**, L357 (1999).
- [47] G. L. Hoenicke e W. Figueiredo, *Phys. Rev. E* **62**, 6216 (2000).
- [48] M. E. J. Newman e G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
- [49] D. P. Landau e K. Binder, *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [50] R. M. Ziff e B. J. Brosilow, *Phys. Rev. A* **46**, 4630 (1992).
- [51] T. E. Harris, *Ann. Probab.* **2**, 969 (1974).
- [52] R. Dickman e M. A. Burschka, *Phys. Lett. A* **127**, 132 (1988).
- [53] V. Privman, *Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems*, World Scientific, 1990, Singapore.

- [54] M. N. Barber, em: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb and J. L. Lebowitz, editora (Academic, N. Y. 1983) Volume 8 p.145.
- [55] K. Binder e D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1992).
- [56] V. S. Leite, G. L. Hoenicke e W. Figueiredo, *Phys. Rev. E* **64**, 6104 (2001).
- [57] R. Dickman e J. K. L. da Silva, *Phys. Rev. E* **58**, 4266 (1998).
- [58] J. K. L. da Silva e R. Dickman, *Phys. Rev. E* **60**, 5126 (1999).
- [59] A. G. Moreira, *Nonequilibrium Phase Transitions in Interacting Particle Systems*, Tese de Doutorado, UFMG, agosto de 1996.
- [60] P. Grassberger e A. de la Torre, *Ann. Phys.* **122**, 373 (1979).
- [61] I. Jensen, H. C. Fogedby e R. Dickman, *Phys. Rev. A* **41**, 3411 (1990).
- [62] A. B. Harris, *J. Phys. C* **7**, 1671 (1974).